

# **Reaktionskinetik von sulfatischen Klinkerphasen in Zementen mit verminderter CO<sub>2</sub>-Last**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

**Tilman Scholten**

aus Goslar

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

30. Juni 2017

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

### **Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.dnb.de>.

Dekan:	Prof. Dr. -Ing. Karl-Heinz Spitzer
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. -Ing. habil. Joachim Deubner
Betreuer:	Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter
Gutachter:	PD. Dr. rer. nat. habil. Jens Wendelstorf

Dissertation Technische Universität Clausthal 2017

### **D 104**

© **PAPIERFLIEGER VERLAG** GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2017  
Telemanstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld  
[www.papierflieger.eu](http://www.papierflieger.eu)

Urheberrechtlich geschützt, alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2017

**ISBN 978-3-86948-608-6**

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Albrecht Wolter für die freundliche Überlassung des interessanten Themas und das mir damit entgegen gebrachte Vertrauen. Die große Freiheit, welche er mir bei der Bearbeitung des Projekts einräumte, die stete Bereitschaft zur ausführlichen Diskussion und die persönliche Unterstützung haben zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Er hat mich schon früh im Studium von den mineralischen Werkstoffen begeistert und mir den Weg in die Welt der Zemente gezeigt.

Herrn Dr. Jens Wendelstorf gilt mein Dank für die aufschlussreichen Diskussionen, die Unterstützung im Bereich der Modellierung sowie die Übernahme des Koreferats. Die Modellierung von Hochtemperatur-Stoffbehandlungsprozessen steht erst am Anfang und verspricht, das Verständnis unserer Werkstoffe drastisch zu verändern.

Für die finanzielle Förderung des Promotionsvorhabens danke ich dem HeidelbergCement Technology Center. Hervorheben möchte ich die Kollegen aus Leimen. Mohsen Ben Haha und Frank Bullerjahn danke ich für den stets kritischen Blick von außen auf das Projekt und die lebhaften Diskussionen.

Ich danke Herrn Dr. Jörg Wittrock für seine unglaublich natürliche Art, die stets herzliche Diskussionsbereitschaft, den Aufbau und Umbau der Thermowaage sowie die Ermöglichung der Versuche.

Herzlichen Dank an die aktuellen gleichwie ehemaligen Kollegen am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe: Andrea Behfeld, Dr. André Blasig, Margret Bringe-Schubert, Dr. Thomas Bohne, Dr. Hansjörg Bornhöft, Dr. Claudia Eichhorn, Dr. Maren Heidmann-Ruhz,

Dr. Alexandra Maegli, Dr. Christine Mehling, Thomas Mühler, Adelheid Lüer, Dr. Carina Oelgardt, Dr. Ulrike Pfannenschmidt, Christian Rust, Sven Schöbel, Katharina Schraut, Jessica Thiess sowie Michael Zellmann.

Meinen lieben Kollegen Otto Bauer, Lisa Karthaus und Johannes Unseld gilt besonderer Dank, da ich in ihnen stets offene Diskussionspartner gefunden und hilfreiche Rückmeldungen erhalten habe. Ich habe mit ihnen nicht nur Büro und Labor geteilt, sondern auch hochgradig innovative Ansätze erproben und erfolgreich umsetzen können.

Meinen studentischen Hilfskräften, Austauschstudenten sowie Projekt-, Bachelor- und Masterarbeitern Sara Bassiouni, Johannes Berger, Florian Buchholz, Felix Elsner, Jessica La Frenz, Hendrik Flor, Martin Hesse, Helen Holmes, Jonas Knappert, Lennart Niemeyer, Anastasia Schäfer, Marina Schmitt, Malin Schulz, Robert Siebrecht, Karin Sonder, Björn Tank, Fabian Uhrner, Annika Zellmann und Dennis Zörner danke ich für die stets engagierte Herangehensweise und tatkräftige Unterstützung.

Meinen Clausthaler Freunden Malte Benecken, Jonas Fortmann, Kimmo Großer, Martin Söftje, Alena Storm, Nadine Reichel sowie Lisa und Michel Wurlitzer danke ich für die vielen schönen Stunden in und vorallem neben dem Hörsaal.

Meiner Mutter Ingrid danke ich von Herzen. Sie hat mir die akademische Ausbildung ermöglicht und mich vorbehaltlos auf meinem Lebensweg unterstützt und nach Kräften gefördert. Durch das unermüdliche und akribische Korrekturlesen dieser Arbeit hat sie mehr über Zement erfahren als sie je gedacht hätte.

Meiner Frau Andrea danke ich, dass sie mich während des Studiums und der vergangenen drei Jahre stets mit Rat und Tat unterstützt sowie immer an mich geglaubt hat. Danke, dass du immer an meiner Seite bist. Dankeschön.

Clausthal, im Juni 2017

Tilman Scholten

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	3
2.1	Motivation der Klinkerentwicklung	3
2.1.1	CO <sub>2</sub> -Emissionen von Klinker	3
2.1.2	Klinkerfaktor	5
2.1.3	Weitere Bindemittelkonzepte	7
2.2	Die Kristallphasen in Belit-Calciumsulfoaluminat-Klinkern	8
2.2.1	Das Teilsystem CaO-SiO <sub>2</sub> -CaSO <sub>4</sub>	9
2.2.2	Das Teilsystem CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub>	12
2.2.3	Das Teilsystem CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub>	13
2.2.4	Die Kristallphasen	16
2.3	Reaktionskinetik mineralischer Werkstoffe	22
2.3.1	Modellierung der Experimente	23
2.3.2	Nicht-Isotherm	24
2.3.3	Isotherm	26
2.3.4	Zusammenfassung	35
3	Arbeitsprogramm	37
4	Material und Methoden	39
4.1	Batchuntersuchungen	39
4.2	STA-Untersuchungen	42
4.3	Reaktivgas-Thermogravimetrie	44
4.4	Rasterelektronenmikroskopie	46
5	Auswertung und Diskussion	51
5.1	Langzeitstabilität in den Systemen	51
5.2	Kinetik der Phasenbildung sulfatischer Klinkerphasen	54
5.2.1	Ternesit Bildung	54
5.2.2	Ye'elimit Bildung	65
5.2.3	Zusammenfassung Phasenbildung	73
5.3	Eiseneinlagerung in die Ye'elimit-Struktur	76
5.3.1	Zusammenfassung Fe-haltiger Ye'elimit	84
5.4	Reaktion von SO <sub>2</sub> mit Feststoffen	87
5.4.1	Verhalten des SO <sub>2</sub> in Gegenwart von CaO	87
5.4.2	Versuche mit CA und C <sub>2</sub> S	88
5.4.3	Reaktion von Ye'elimit bzw. Ternesit mit SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> -Gas	90
5.4.4	Zusammenfassung der Versuche unter SO <sub>2</sub> -Gas	91
5.5	Zersetzungsreaktionen sulfatischer Phasen	92
5.5.1	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks	94
5.5.2	Einfluss des Eisengehalts im Ye'elimit	101
5.5.3	Zusammenfassung der STA-Analytik	102
5.6	Reaktionsnetzwerk calciumsulfoaluminatischer Zemente	103
5.7	Diskussion systematischer Fehler	107
6	Prozessentwurf	113
7	Zusammenfassung	123

---

8	Ausblick	127
9	Literaturverzeichnis	129
10	Verzeichnisse	137
10.1	Abbildungsverzeichnis	137
10.2	Tabellenverzeichnis	139
10.3	Formelverzeichnis	139
11	Anhang	141
11.1	Materialdatenblätter	141
11.1.1	Calciumcarbonat	141
11.1.2	Aluminiumoxid	141
11.1.3	Siliciumdioxid	142
11.1.4	Calciumsulfat-Dihydrat	142
11.1.5	Eisen(III)oxid	143
11.1.6	Calciumaluminat	143
11.1.7	Dicalciumsilikat	144
11.1.8	Calciumsilikat	144
11.1.9	Rohmehl auf Basis von $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaSO}_4$	145
11.1.10	Rohmehl auf Basis von $\text{CaSiO}_3\text{-CaO-CaSO}_4$	145
11.1.11	Rohmehl auf Basis von $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-CaSO}_4$	146
11.1.12	Rohmehl auf Basis von $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$	146
11.1.13	Rohmehl auf Basis von $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaSO}_4$	147
11.1.14	Rohmehl auf Basis von $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$	147
11.1.15	Calciumsulfoaluminat	148
11.1.16	Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat	148
11.1.17	Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat	149
11.1.18	Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat	149
11.1.19	Calciumsulfosilikat	150
11.2	Verwandte ICSD-Dateien für die Rietveld-Quantifizierung.	150
11.3	Periodensystem der Elemente	151
11.4	Mathematica Input	152
11.4.1	Ternesit	153
11.4.2	Ye'elimit	155
11.5	Batchversuche	156
11.5.1	Ternesit	156
11.5.2	Ye'elimit	183
11.6	Geplante Veröffentlichung in ZKG International	198

## Formelzeichen und Symbole

Kürzel	Einheit	Erläuterung
$\alpha$	-	Zersetzungsgrad
$\beta$	K/min	Heizrate
d	Å	Netzebenenabstand
$\Delta E_{\text{Akt}}$	kJ/mol	Aktivierungsenergie
g	-	Reaktionsmodell
k	$1/(s \cdot \text{mol}^{n-1})^*$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient
m	g	Masse
M	g/mol	Molmasse
n	-	Ordnung einer chemischen Reaktion
R	J/(mol*K)	Gaskonstante
$2\theta$	°	Winkel in Röntgendiffraktometrie
$\vartheta$	°C	Temperatur
T	K	Absolute Temperatur
t	s	Zeit

\* Einheit abhängig von Ordnung der Reaktion n

## Zementchemische Notation

Kürzel	Chemische Formel	Name
C	CaO	Calciumoxid / <i>Freikalk</i>
S	SiO <sub>2</sub>	Siliciumdioxid / <i>Quarz</i>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid / <i>Korund</i>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisenoxid
\$	SO <sub>3</sub>	Sulfat
c	CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
H	H <sub>2</sub> O	Wasser
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$	4CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SO <sub>3</sub>	Ye'elimit
C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$	5CaO·2SiO <sub>2</sub> ·SO <sub>3</sub>	Ternesit / „Sulfatpurrit“
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tricalicualuminat
C <sub>2</sub> (A,F)	2CaO· <sub>x</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dicalciumaluminatferrit / <i>Ferrit</i>
CA	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Monocalicualuminat
CA <sub>2</sub>	CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calciumdialuminat
C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub>	Tricalicumsilikat / <i>Alit</i>
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>	Dicalcumsilikat / <i>Belit</i>
CS	CaO·SiO <sub>2</sub>	Calciumsilikat / <i>Wollastonit</i>
C\$	CaO·SO <sub>3</sub>	Calciumsulfat-Anhydrit





# 1 Einleitung

Die Zementindustrie trägt ca. 5 % zur weltweiten anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emission bei [WBCDS 2009]. Sie ist daher aufgefordert, Technologien und Produkte zu überdenken sowie die Entwicklung neuer Materialklassen voranzutreiben. Neben der Erhöhung des Substituierungsgrades von klassischen Portlandzementen ist die Entwicklung von alternativen Bindemittelkonzepten in den Fokus gerückt. Die bislang hauptsächlich im ostasiatischen Markt etablierten Belit-Calciumsulfoaluminat-Zemente basieren auf einem chemisch-mineralogisch neuartigen Klinker [Bernardo 2000]. Es existieren zahlreiche Derivate, welche auf hohe Frühfestigkeit, hohe Energieeinsparung oder Spezial-Zementeigenschaften, wie beispielsweise die Schwindkompensation, hin optimiert wurden [Sahu 1994], [Quillin 2001], [Janotka 2003], [Glasser 2001]. Diese Zementklasse zeichnet aus, dass sie deutlich sensibler hinsichtlich der Herstellungsbedingungen im Vergleich zu Portlandzementen ist. Hierbei ist die Möglichkeit der thermischen Zersetzung sulfathaltiger Klinkerphasen stets zu berücksichtigen.

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl das Phasenbildungs- als auch das Zersetzungsverhalten von Calciumsulfoaluminat (Ye'elimit) und Calciumsulfosilikat (Ternesit) untersucht. Dabei wird die Kenntnis der Stabilitätsfelder mit besonderer Betrachtung der Ofenatmosphäre vertieft.

Der experimentelle Teil der Arbeit gliedert sich in fünf Bereiche:

- Bestimmung der Langzeitstabilität (Kapitel 5.1)
- Kinetik der Ye'elimite- und Ternesit-Bildung (Kapitel 5.2)
- Einfluss der Eiseneinlagerung auf die Stabilität der Ye'elimitestruktur (Kapitel 5.3)
- Reaktionen mit  $\text{SO}_2\text{-O}_2$ -Gas (Kapitel 5.4)
- Zersetzungsverhalten sulfatischer Klinkerphasen (Kapitel 5.5)

Basierend auf den durchgeführten Laborexperimenten und der Auswertung wird in Kapitel 6 ein Prozessentwurf dargelegt, welcher mögliche Schritte auf dem Weg zu einer technischen Produktion dieser Klinkerphasen beschreibt.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Motivation der Klinkerentwicklung

Zemente sind ein Massenprodukt, auf deren Basis jedes Jahr mehrere Milliarden Tonnen Beton hergestellt werden. Die Bauindustrie auf allen Kontinenten basiert auf universellen Rezepturen, wodurch ein gemeinsamer Forschungs- und Erfahrungsschatz genutzt werden kann. Demzufolge müssen für eine ökonomische gleichwie ökologische Produktion die Rohstoffe in großen Maßstäben und weit verbreitet verfügbar sein. Die Zementherstellung wird häufig auch genutzt, um Stoffströme anderer Industriezweige als Sekundärstoffe zu verwerten [Gartner 2004]. Als Sekundärrohstoffe können Schlacken und Aschen Verwendung finden, ohne sonderliche Anforderungen an die Reinheit zu stellen. Die Nutzung als Zementrohmaterial erweist sich als günstig, da in der Klinkerstruktur viele Elemente, beispielsweise auch Schwermetalle, eingebaut und damit immobilisiert werden, vgl. auch [Deolalkar 2015].

Die erzeugten Zemente sollten sich gleichwohl bei der Anwendung in Mörtel und Beton tolerant gegenüber Veränderungen bei Zusammensetzung und Brand zeigen. Die Zeitspanne der Verarbeitung und die Verarbeitungstechnik (beispielsweise Mischer und Förderpumpen) sollten sich bei Wechsel des Bindemittels nicht vollständig unterscheiden. Die Verwendbarkeit von Betonzusatzmitteln („Bauchemie“) zur Steuerung der Produkteigenschaften ist eine weitere Grundbedingung [Rickert 2015].

Weiterhin gilt es, dass die Bindemittel ein dauerhaftes Gefüge erzeugen. Die Nachhaltigkeit der Produktion wird im Folgenden anhand des Gesichtspunktes der CO<sub>2</sub>-Last beschrieben [Rickert 2015].

#### 2.1.1 CO<sub>2</sub>-Emissionen von Klinker

Die Zementklinkerphasen basieren auf dem fünfthäufigsten Element der Erdkruste, Calcium. Das Ausgangsmaterial Calciumcarbonat

zersetzt sich bei einer Temperatur ab ca. 820 °C (1 bar Atmosphärendruck), gibt dabei CO<sub>2</sub> ab und steht erst danach für die chemische Reaktion, die Sinterung, zur Verfügung [Lide 2009], [Aranda 2013].

Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck von Zementen ist zu ca. 2/3 rohstoffbedingt, der übrige Anteil liegt bei den Brennstoffen. Als Rohstoffquellen werden Kalksteine unterschiedlicher Qualitätsstufen eingesetzt. Die anderen Rohmaterialien haben keinen eigenen CO<sub>2</sub>-Beitrag, welcher berücksichtigt werden muss. Für jede Klinkerphase lässt sich die massenspezifische, rohstoffbedingte CO<sub>2</sub>-Emission berechnen. In Tabelle 2.1 sind typische Klinkerphasen von Portlandzement sowie die sulfatischen Klinkerphasen aufgetragen.

**Tabelle 2.1 – Rohstoffbedingte CO<sub>2</sub>-Last der Klinkerphasen, berechnet nach [Hoppe 2017]**

Komponente	kg <sub>CO2</sub> /t <sub>Klinkerphase</sub>
C <sub>3</sub> S	578,27
C <sub>2</sub> S	511,03
C <sub>3</sub> A	488,64
C <sub>4</sub> AF	362,25
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$	216,35
C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$	366,27

Je mehr Calciumoxid („C“) in einer Phase enthalten ist, desto höher ist die damit verbundene, spezifische CO<sub>2</sub>-Emission. Die höchste CO<sub>2</sub>-Last trägt das Tricalciumsilikat, welches dominierender Bestandteil in Portlandzementklinkern ist. Die Herstellung der sulfatischen Klinkerphasen ist aufgrund des spezifisch geringeren CaO-Gehalts mit einer geringeren rohstoffbedingten CO<sub>2</sub>-Freisetzung verbunden.

Industrielle Zementklinker bestehen stets aus einer Mischung mehrerer Klinkerphasen. Ein Klinker, welcher auf zwei sulfatischen Klinkerphasen, dem Ye'elimit (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>\$) sowie dem Ternesit (C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$) basiert, firmiert unter der Bezeichnung BCT-Zement. Unter Heranziehung typischer Zusammensetzungen für Portlandzementklinker (engl. Ordinary Portland Cement OPC) und BCT-Zement-

klinker [VDZ 2008] bzw. [Bullerjahn 2014] ergeben sich beispielhaft die in Tabelle 2.2 aufgeführten Werte.

**Tabelle 2.2 – Rohstoffbedingte CO<sub>2</sub>-Emissionen typischer Zemente**

	Anteil in Masse%	Phase	kg <sub>CO2</sub> /t <sub>Klinker</sub>
OPC	60	C <sub>3</sub> S	346,96
	25	C <sub>2</sub> S	127,78
	10	C <sub>3</sub> A	48,86
	5	C <sub>4</sub> AF	18,11
	Summe		541,71
BCT	60	C <sub>2</sub> S	306,62
	25	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$	54,09
	10	C <sub>4</sub> AF	36,23
	5	C\$	0
	Summe		396,94

Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Klinkersorten. Der BCT-Klinker weist demnach eine um ca. 25 %-Punkte geringere CO<sub>2</sub>-Last auf. Dieser Effekt kann über eine Steigerung des Anteils an calciumsulfatischen Phasen weiter verstärkt werden.

Ob dieses Potential in die industrielle Anwendung übertragen werden kann, wird auch davon abhängen, inwieweit die Kompatibilität mit weiteren Hauptbestandteilen (engl. Supplementary Cementing Materials SCM) sowie Betonzusatzmitteln [Zajac 2016] gewährleistet ist. Die Untersuchungen hierzu stehen noch am Anfang. Obschon die Hydratationsreaktionen der einzelnen Klinkerphasen aufgeklärt sind, ist über das Zusammenspiel der Komponenten und die Einflüsse auf die Reaktivität, abhängig von der Feinheit, wenig bekannt.

### 2.1.2 Klinkerfaktor

Der Anteil des Klinkers im Zement wird als Klinkerfaktor bezeichnet. Gemäß Formel 2.1 wird dieser als massenbezogener Quotient berechnet.

### Formel 2.1 – Klinkerfaktor

$$\text{Klinker faktor} = \frac{t_{\text{Klinker}}}{t_{\text{Zement}}}$$

Die Entwicklung im Zeitraum 2005 bis 2015 zeigt eine nur leichte Veränderung des Klinkerfaktors, siehe Tabelle 2.3. Den Zementmarkt in Deutschland dominieren weiterhin Normalzemente der Klassen CEM I, II und III. Die Puzzolan- sowie Komposit-Zemente, welche in der derzeit gültigen Zementklassifizierungsnorm [DIN EN 197-1:2011], spezifiziert sind, fanden in Deutschland kaum Abnehmer. Höhere Substitutionsquoten bedürften einer stärkeren Verbreitung von z.B. CEM II/B- oder CEM III-Zementen. Hierbei kollidieren die Anforderungen an Frühfestigkeit und Dauerhaftigkeit mit den Zielen der Reduktion des Klinkerfaktors [Locher 2000].

**Tabelle 2.3 – Klinkerfaktor in Deutschland [VDZ 2017]**

Jahr	Produktion Zement (1000 t)	Klinkerfaktor
2005	31 009	0,73
2006	33 630	0,75
2007	33 382	0,73
2008	33 581	0,75
2009	30 441	0,74
2010	29 915	0,73
2011	33 540	0,73
2012	32 432	0,73
2013	31 308	0,73
2014	32 099	0,73
2015	31 160	0,74

Es wurde eine Barriere erreicht, welche anzunehmenderweise durch weitere Prozessoptimierung wie verbesserte Kornbandgestaltung (M<sup>3</sup>K-Konzept nach WOLTER, vgl. [Palm 2009], [Bohne 2016]) und Erhöhung des Alit-Gehalts im Klinker nur noch gering verschoben werden kann. In der europäischen Zementnorm [DIN EN 197-1:2014] sind Normalzemente in sechs Klassen vorgesehen. In diesen ergeben sich die in Tabelle 2.4 notierten Klinkerfaktoren.

**Tabelle 2.4 – Klinkerfaktor**

<b>Zementklasse</b>	<b>Bezeichnung der Normalzemente</b>	<b>Klinkerfaktor</b>
CEM I	Portlandzement	1,00-0,95
CEM II	Portlandkompositzement	0,94-0,50*
CEM III	Hochofenzement	0,64-0,05
CEM IV	Puzzolanzement	0,89-0,45
CEM V*	Hochofen-Puzzolan-Zement	0,64-0,20
CEM VI*	Kompositzemente	0,49-0,35

\*Gemäß Entwurf DIN EN 197-1:2014

Die treibende Idee hinter den Normalzementen CEM II bis CEM VI ist die Verdünnung des unerwünschten Einflusses des Klinkers, sowohl auf der CO<sub>2</sub>-Emissions- als auch auf der Energiebedarfsseite, ohne die äußerst erwünschten Eigenschaften hinsichtlich Frühfestigkeitsentwicklung, Dauerhaftigkeit und Einstellung eines hohen pH-Wertes zu verlieren [Locher 2000].

### **2.1.3 Weitere Bindemittelkonzepte**

Eine Einordnung CO<sub>2</sub>- und kalkarmer Bindemittelkonzepte geben [Gartner 2004], [Wolter 2005], [Rickert 2015], [Gartner 2017]. Die Zusammenstellung erfolgt hierbei mit besonderer Berücksichtigung der industriellen Anwendungsmöglichkeiten, welche individuelle Anforderungsprofile an die Bindemittel aufweisen. Insbesondere der Markt von alternativen Bindemittelkonzepten erlebt seit der Jahrtausendwende einen deutlichen Forschungsschub. Genannt seien folgende Konzepte:

- Solidia als autoklav-erhärtendes Wollastonit-Bindemittel für Fertigbetonteile [Solidia 2013].
- Salzbeton auf Basis basischer Salzhydrate für den Endlagerbereich [Freyer 2011].
- säurebeständige Geopolymer-Betone für Betonfertigteile im Markt der Kanalisationsleitungen. Bei Geopolymeren handelt es sich beispielsweise um alkalisch aktivierte Hüttensande (Aktivierung durch Wasserglas). Diese Alkali-Silikatmörtel

basieren auf einem amorphen Silikatgel / „Hydrogel“ [Buchwald 2006].

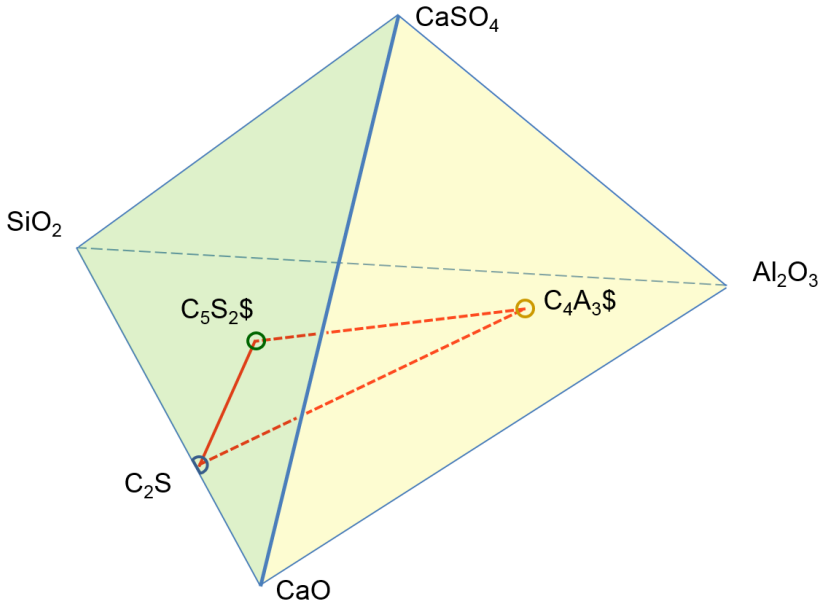
- Selektiv in einem Autoklav-Prozess synthetisierte calciumsilikatische Phasen, verbunden mit anschließender mechanischer Aktivierung [Möller 2011].

Die nächsten Jahre werden zeigen, welche Entwicklungen industrielle Produktreife erreichen. In Hinblick auf die Erzielung von Energie- und Emissionseinsparungen ist es attraktiv, neue Wege zu beschreiten. Sobald die baustofftechnologische Eignung der Materialien unter Beweis gestellt ist, wird die Verfahrenstechnik mit der Hochskalierung der Prozesse folgen. Maßgeblich werden die Verfügbarkeit der Rohstoffe sowie der Energieträger, marktnahe Produktionsmöglichkeiten und die Robustheit der Rezepturen sein.

## 2.2 Die Kristallphasen in Belit-Calciumsulfoaluminat-Klinkern

Die vorgestellten Calciumsulfoaluminat-Belit (CSAB)-Klinker basieren auf zwei hydraulisch aktiven Klinkerphasen, Belit und Ye'elimit, dem mineralogischen Namen des Calciumsulfoaluminats. Die Untersuchungen am HeidelbergCementTechnologyCenter, HTC, erweitern das Feld um eine dritte Komponente, den Ternesit [Dienemann 2013], [Bullerjahn 2014]. Dieser Klinker wird als **Belite-CalciumsulfoaluminateTernesite** (BCT)-Klinker bezeichnet. In Abbildung 2.1 ist eine Einordnung im Vierstoffsystem gegeben.





**Abbildung 2.1 – Einordnung der BCT-Zementklinker im quaternären System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$**

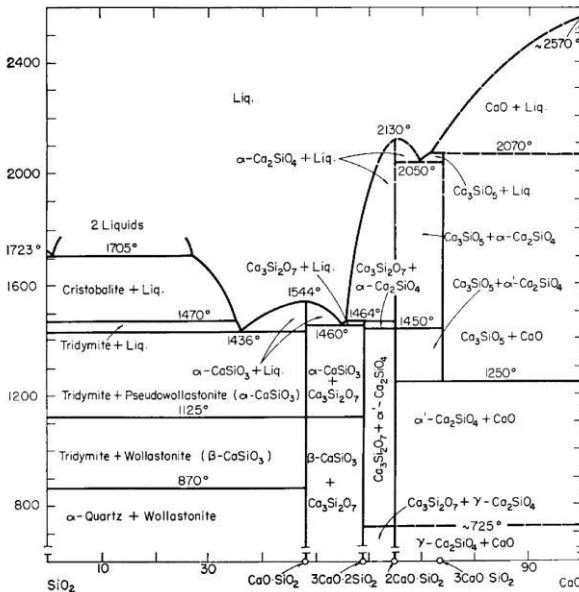
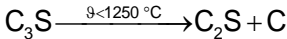
Weitere Bestandteile können ungebundener Kalk („Freikalk“), diverse Sulfate (Erd- sowie Alkalisulfate) und Calciumalumosilikate sowie Calciumaluminatferrite sein.

### 2.2.1 Das Teilsystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaSO}_4$

Das Teilsystem  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaSO}_4$  basiert auf den beiden binären Phasensystemen  $\text{CaO-SiO}_2$  sowie  $\text{CaO-CaSO}_4$ . Bereits 1959 wurde durch Phillips [Phillips 1959] das System  $\text{CaO-SiO}_2$  gezeichnet, Abbildung 2.2. Bei Raumtemperatur existieren vier Kristallphasen mehrerer Modifikationen. In der calciumoxidreichen Seite ist bei Temperaturen unterhalb von  $1250^\circ\text{C}$  einzig das Dicalciumsilikat, Belit, stabil. Bei höheren Temperaturen ist Tricalciumsilikat, Alit, eine kristalline, metastabile Phase. Diese calciumreichen Silikate wurden erstmals 1897 durch den schwedischen Geologen Törnebohm beschrieben [Törnebohm 1897]. Frühere Untersuchungen, besonders hinsichtlich der Phasenbildung und –stabilität, wurden vor

allein der für den Portlandzement-Klinker charakteristischen Phase  $C_3S$  gewidmet. [Wolter 1982] gibt einen Überblick über den Stand der Forschung im calciumreichen System. Unterhalb von circa 1200-1250 °C neigt das Tricalciumsilikat zur Zersetzung gemäß Formel 2.2.

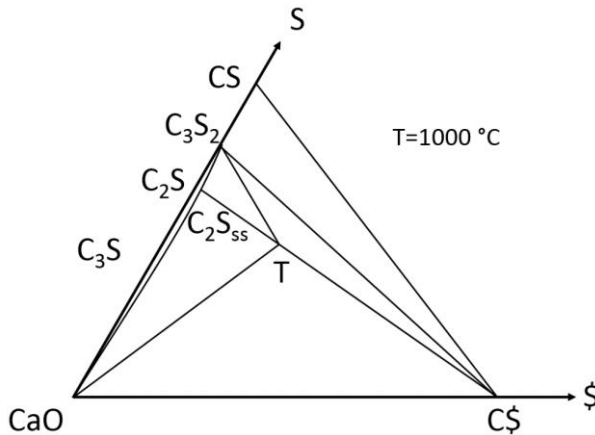
### Formel 2.2 – Zersetzung von $C_3S$



**Abbildung 2.2 – Phasendiagramm CaO-SiO<sub>2</sub> [Phillips 1959]**

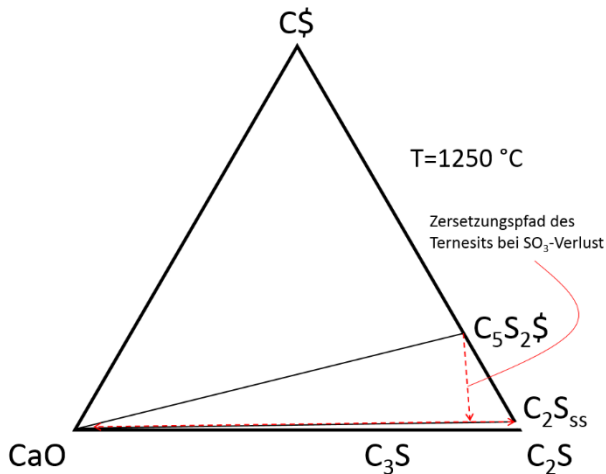
Das binäre System CaO-CaSO<sub>4</sub> enthält neben den Endgliedern keine weiteren kristallinen Phasen.

In Abbildung 2.3 ist der CaO-reiche Ausschnitt des ternären Systems CaO-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> gezeichnet [Gutt 1967]. Über das Dicalciumsilikat ist bekannt, dass der Einbau von Schwefel in den Mischkristall eine Stabilisierung bewirkt, welcher in verminderter Reaktivität resultiert [Kim 2004], [Horkoss 2011], [Ludwig 2015]. Neben der Mischkristallbildung des  $C_2S$  gibt es eine ternäre Phase, den Sulfatpurrit oder Ternesit.



**Abbildung 2.3 – Ausschnitt des ternären Phasendiagramms  
CaO-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>, reproduziert nach [Gutt 1967]**

Ternesit zeigt demnach Stabilitätsbeziehungen zu Rankinit ( $C_3S_2$ ), Belit ( $C_2S_{ss}$ ), CaO sowie Anhydrit (C\$). Der schwefelhaltige  $C_2S$ -Mischkristall trägt in Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4 die Bezeichnung  $C_2S_{ss}$ , wobei der Index ss an die englische Bezeichnung *solid solution* angelehnt ist.



**Abbildung 2.4 – Ternäres Phasendiagramm CaO-C\$-C<sub>2</sub>S,  
reproduziert nach [Gutt 1967]**



Ye'elimit ( $C_4A_3S$ ) steht demnach in Stabilitätsbeziehungen zu den calciumreichen Calciumaluminaten ( $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$  sowie  $CA$ ). Es ist weiterhin das einzige stabile Glied zwischen einem Calciumaluminat auf der einen und dem Calciumsulfat auf der anderen Seite. Bei der Zersetzung von Ye'elimit durch  $SO_3$ -Verlust verschiebt sich das System demnach in das Kompatibilitätsdreieck  $C_{12}A_7$ - $C_4A_3S$ - $CA$ .

Die Bildung von Calciumaluminaten wurde von [Mackenzie 1978], [Weisweiler 1980], [Kaprálík 1986b], [Singh 1990], [Tas 1998] und [Iftekhar 2008] untersucht. Übereinstimmend wird berichtet, dass die Bildung von Calciumaluminaten verschiedener  $CaO/Al_2O_3$ -Verhältnisse im Temperaturbereich bis 1200 °C vonstatten geht. Ab einer Temperatur von 830 °C bildet sich Monocalciumaluminat, welches ab einer Temperatur von 950 °C zunächst langsam, ab 1100 °C rascher mit Calciumsulfat reagiert. Das Reaktionsprodukt ist  $C_4A_3S$ .

### **2.2.3 Das Teilsystem $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$**

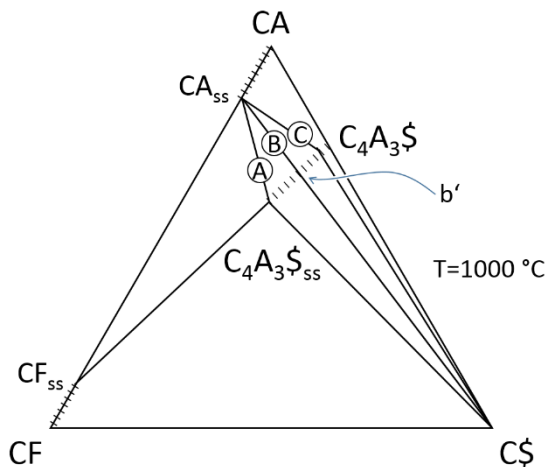
Ausgehend vom ternären System  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ , gezeigt in Abbildung 2.6, sind Mischkristallbildungen des  $CA$  und des  $CF$  bekannt. Ein Zwischenglied zwischen  $CA$  und  $CF$ , also ein  $C(A,F)$ , ist nicht existent, es besteht also eine Mischungslücke.



In Abbildung 2.7 ist eine Projektion auf die Grundfläche vom ternären System  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{SO}_3$  dargestellt. In der nicht gezeigten Spitze ist das  $\text{CaO}$  verortet. Die in Abbildung 2.6 gezeigte Mischkristallbildung lässt die Frage offen, ob die Einbaufähigkeit von  $\text{Fe}^{3+}$  in CA oder in Ye'elimit größer ist. Ein Schnitt im ternären System CF-CA-C\$ ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Die Schreibweise  $\text{C}_4\text{A}_3\text{\$}_{\text{ss}}$  wird synonym zur Schreibweise  $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\text{\$}$  für eisenhaltige Ye'elimit-Mischkristalle verwendet.

Eingezeichnet sind hierbei die drei denkbaren Möglichkeiten:

- Ⓐ In Ye'elimit kann mehr  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Fe}^{3+}$  substituiert werden als in Monocalciumaluminat. Dies würde in der Zersetzung des eisenhaltigen CA-Mischkristalls ( $\text{CA}_{\text{ss}}$ ) resultieren, weil  $\text{CA}_{\text{ss}}$  nicht mit C\$ im Gleichgewicht stehen könnte.
- Ⓑ Einbaufähigkeit ist proportional. Es entsteht ein invarianter Punkt, b', mit vier festen Phasen im Gleichgewicht, außerhalb dessen eine Phase verschwinden müsste.
- Ⓒ In Monocalciumaluminat kann mehr  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Fe}^{3+}$  substituiert werden als in Ye'elimit. Dies würde in der Zersetzung von  $\text{C}_4\text{A}_3\text{\$}_{\text{ss}}$  bei einem Überangebot von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  resultieren.

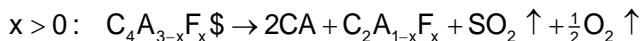
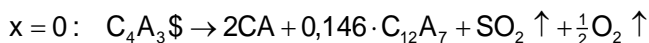


**Abbildung 2.8 – Ternäres Kompatibilitätssystem CF-CA-C\$ - Visualisierung der Mischkristallbildung, eigene Darstellung**

Obleich die Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  bekannt ist, gibt es keine belastbaren Berichte über einen gesonderten „Eisen-Ye’elimit“ bzw.  $\text{C}_4\text{F}_3$ -Mischkristalle als aluminiumarmes bzw. –freies Pendant zum  $\text{C}_4\text{A}_3$ -(-Mischkristall).

Bei der Zersetzung eines  $\text{C}_4\text{A}_3$ -Mischkristalls unter  $\text{SO}_3$ -Verlust, welcher einen Einbau von Eisen für Aluminium aufweist, treten als Zersetzungsprodukte demnach eisenreiches Monocalciumaluminat ( $\text{CA}_{\text{ss}}$ ) und Brownmillerit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) bzw. Srebrodolskit ( $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ ) auf. In Formel 2.3 ist die Zersetzung für den Fall dargestellt, dass das im eisenhaltigen Ye’elimit-Mischkristall enthaltene Eisen vollständig in  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  eingebaut wird.

#### **Formel 2.3 – Thermische Zersetzung von $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x$ -Mischkristallen**



Bislang durchgeführte Arbeiten, beispielsweise von [Idrissi 2010], berichten von Substitutionsgraden von bis zu  $\text{C}_4\text{A}_{1,74}\text{F}_{1,24}$ , wobei die Untersuchungsergebnisse in Anbetracht der geringen Anzahl an realen Messpunkten (ca. 10) mit Vorsicht bewertet werden müssen. Detailliertere Untersuchungen von ANDAC [Andac 1994], SIPUSIC [Sipusic 2011], TOUZO [Touzo 2013] und BULLERJAHN [Bullerjahn 2015] weisen übereinstimmend maximale Substituierungsgrade um  $x=0,3$  bzw. 0,35 auf.

### **2.2.4 Die Kristallphasen**

Die drei charakteristischen Klinkerphasen des BCT-Klinkers sind Belit, Ternesit und Ye’elimit. Folgend wird ein kurzer Überblick über die Merkmale der drei Phasen gegeben.

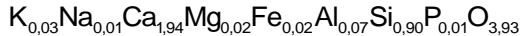
#### **2.2.4.1 Belit**

In die Struktur des Dicalciumsilikats ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) kann neben  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  eine Vielzahl von Nebenbestandteilen eingebaut werden. So beschreibt [Taylor 1990] einen technischen Belit mit Einbauten



von Alkalien, Aluminium und Eisen sowie Phosphor, siehe Formel 2.4.

**Formel 2.4 – Analyse von technischem Belit, nach [Taylor 1990]**



Alkalien tendieren zur Stabilisierung der alpha-C<sub>2</sub>S-Modifikationen, deren Mischkristall als hydraulisch aktiver beschrieben wird [Odler 2000]. Weiterhin wird berichtet, dass die Gestalt von Belit mannigfaltig sein kann. In Abhängigkeit der Nebenbestandteile kann die Form „gedrungen kompakt“ (z.B. TiO<sub>2</sub>, [Kolovos 2005]) oder „eher grobkörnig“ (MgO, [Altun 1999]) sein. Fluoride können beispielsweise zu einer „blattartigen“ [Raina 1998] Erscheinungsform beitragen. In den für CSAB-Klinker typischen Temperaturbereichen ist die Alit-bildende Wirkung von Fluoriden nebensächlich. Weiterhin besteht eine in Kapitel 2.2.4.3 diskutierte Inkompatibilität von Alit mit Ye’elimit.

Die Reaktivität der Belit-Modifikationen und die Beschleunigung seiner Hydratation wurde bereits in zahlreichen Arbeiten behandelt, vgl. [Thomas 1983], [Kacimi 2009], [Cuesta 2012], [Wang 2014].

#### **2.2.4.2 Ternesit**

Die Sulfospurrite sind bereits lange als Kristallphase in Coatings/Ansätzen in technischen Brennlagen der Zement- und Kalkindustrie bekannt gewesen. Aus den Forschungsaktivitäten am HeidelbergCementTechnology-Center resultierte die Erkenntnis, dass beim Vorhandensein von reaktiven Aluminaten in der Porenflüssigkeit auch der Ternesit hydraulische Aktivität aufweist.

Gutt und Smith berichten über die Wirkung von Salzen auf die Sulfospurritbildung [Gutt 1971]. Demnach wirken die Alkalisulfate Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gleichwie CaF<sub>2</sub> stabilisierend auf Ternesit. Beim Vorhandensein einer Kombination von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jedoch sei die Sulfospurritbildung behindert.

Weiterhin fand Pryce in Kalkdrehrohröfen ternesithaltige Anlagerungen [Pryce 1972]. Aufgetreten war Ternesit in Schichten

von Kügelchen sowie als Nadeln, eng verwachsen mit  $C_2S$ . Weiterhin werden die Kristalle als spröde bezeichnet. Als Schwefelquelle wurde das verwandte Schweröl identifiziert.

[Dickens 1971] beschreibt, dass Ternesit Ähnlichkeit zu Silico-Carnotite aufweist, weshalb die Bezeichnung Sulfatpurrit irreführend sei. Größere Ähnlichkeit besäße Ternesit mit dem Apatit/Carnotit  $((Ca_5(F,OH)(PO_4)_3))$  denn mit dem Carbonat-Spurrit  $(2C_2S^*CaCO_3)$ .

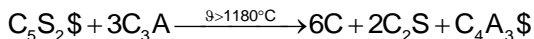
[Moore 1976] beschäftigt sich mit Ansätzen in technischen Drehofenanlagen, welche ebenfalls die Sulfate enthalten.

[Pliego-Cuervo 1978] haben herausgefunden, dass für die Ternesit-Bildung OH-Ionen essentiell waren. Dies sei jedoch kein Hindernis im technischen Prozess, da die vorhandene Feuchte im Verbrennungsgas ausreichend sei.

Die Zersetzung nach Formel 5.2 wird lt. [Kaprálík 1986b] durch sulfatische Schmelzen, beispielsweise von  $K_2S$  oder  $C_2K_3S$ , welche bereits ab ca.  $985^\circ C$  vorliegen können, begünstigt. Festgestellt wurde eine Zersetzung des Ternesits bereits ab  $1030^\circ C$ .

[Kaprálík 1986b] zeigte, dass die Stabilität von  $C_5S_2$  an Luft sowohl alleine als auch in Kombination mit  $C_3A$  bei  $1180^\circ C$  liegt. Bei höheren Temperaturen findet eine Reaktion zwischen  $C_5S_2$  und  $C_3A$  gemäß Formel 2.5 statt.

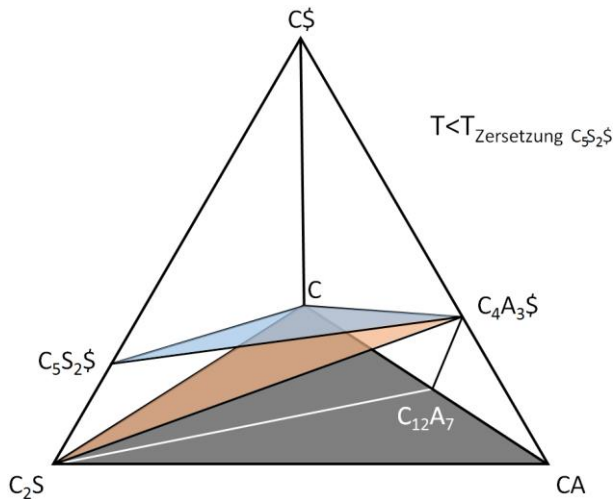
#### **Formel 2.5 – Reaktion zwischen $C_5S_2$ und $C_3A$ oberhalb von $1180^\circ C$**



Weiterhin wird von [Kaprálík 1986b] berichtet, dass eine Stabilitätsbeziehung zwischen  $C_5S_2$  und  $C_4AF$  existiert.

Das von [Kaprálík 1986b] gezeichnete Kompatibilitätsdiagramm ist jedoch unvollständig. Neuere Veröffentlichungen weisen keine Phasendiagramme auf. In Abbildung 2.9 sind mehrere Kompatibilitätsflächen eingezeichnet. Die Kompatibilität  $C_5S_2$ - $C_4A_3$ , entsprechend der blauen Ebene, ist zwar auch von

[Kaprálík 1986b] beschrieben worden, jedoch weist die veröffentlichte Version des Phasendiagramms sie nicht auf.



**Abbildung 2.9 – Räumliche Darstellung des quaternären Systems  $C_2S$ - $C_5S_2$ - $CA$ - $C$  unterhalb der  $C_5S_2$ -Zersetzungstemperatur, eigene Darstellung, basierend auf [Kaprálík 1986b]**

Die orange-rote Ebene,  $C_2S$ - $C$ - $C_4A_3$ , ist die Visualisierung der Inkompatibilität, welche in Formel 2.5 zur Reaktion von  $C_4A_3$  führt. Ausgehend vom  $C_5S_2$  stößt eine Mischung von  $C_5S_2$  und  $C_3A$  auf die orange-rote Ebene. Für Zemente, welche auf Belit-Calciumsulfat-Klinker oder dem BCT-Klinker basieren, ist die Gleichgewichtsbeziehung  $C_2S$ - $C_5S_2$ - $C_4A_3$  wichtig. Bis zur Zersetzungstemperatur von  $C_5S_2$  ist keine Reaktion zwischen den Partnern zu erwarten.

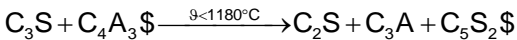
#### 2.2.4.3 Ye'elimit

Ye'elimit, auch Kleins Compound genannt, ist eine Calciumsulfat-Kristallphase, welche in zwei Modifikationen, der kubischen sowie in der orthorhombischen, kristallisieren kann [Hargis 2014]. Gegenüber Portlandzementen entwickeln Zemente auf Basis von Ye'elimit deutlich früher Festigkeit. Der Festigkeitsbeitrag basiert auf der sulfatischen Phase Ettringit ( $C_3A \cdot C_5S_2 \cdot 32H$ ). Bisherige Forschungsschwerpunkte wurden

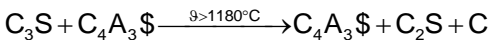
insbesondere in Hinblick auf die hydraulische Aktivität und die Herstellbarkeit aus Sekundärrohstoffen gelegt. Die Kompatibilität mit Portlandzementen ist wiederkehrend Gegenstand von Forschungsprojekten.

Umfangreiche Untersuchungen, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Stabilität, wurden in den 1980er Jahren in der Tschechoslowakei von Hanic et al. durchgeführt. Gemäß [Kaprálík 1986b] ist reines  $C_3S$  nicht mit Ye'elimit kompatibel. In Abhängigkeit der Temperatur seien zwei Reaktionspfade zu beobachten, Formel 2.6 und Formel 2.7.

**Formel 2.6 – Reaktion von  $C_3S$  mit Ye'elimit unter 1180 °C**

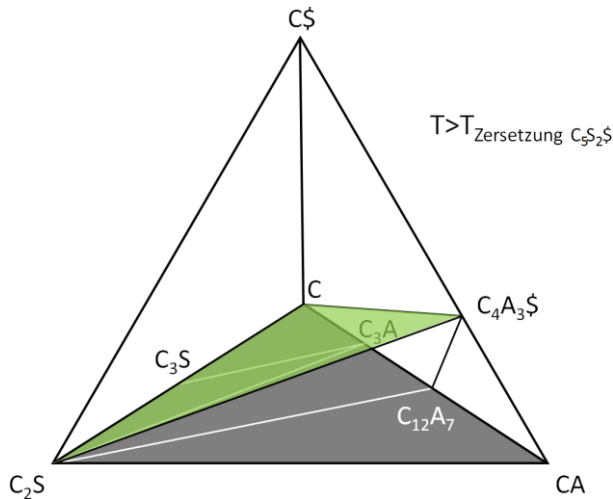


**Formel 2.7 – Reaktion von  $C_3S$  mit Ye'elimit oberhalb 1180 °C**



Es besteht demnach bei keiner Temperatur eine Stabilitätsbeziehung zwischen  $C_3S$  und  $C_4A_3\$$ . Jüngere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Herstellbarkeit von Kombinationen eben dieser Klinkerphasen. Durch Zusätze von MgO [Liu 2002] bzw.  $C_2F$  [Ma 2013], [Liu 2002] seien Klinker herstellbar, welche die Koexistenz beider Klinkerphasen ermöglichen.

Die Abbildung 2.10 zeigt die Situation im Vierstoffsystem  $C_2S$ -C\$-CA-C. Die grün dargestellte Ebene zeigt ein Kompatibilitätsfeld zwischen  $C_2S$ -C- $C_4A_3\$$ . Die beschriebene Inkompatibilität der Phasen ist zumindest nicht über eine Verletzung der Phasenregel o. ä. zu erklären. Denkbar sind vielmehr Überschneidungen der thermischen Kompatibilitätsbereiche. Die  $C_3S$ -Bildung profitiert von hohen Temperaturen, da hierdurch die  $Ca^{2+}$ -Mobilität erhöht wird. Eben diese Temperaturbereiche, typischerweise über 1300-1350 °C, können bereits zur Zersetzung von Ye'elimit führen.



**Abbildung 2.10 – Räumliche Darstellung des quarternären Systems  $C_2S$ - $C\$$ - $CA$ - $C$  oberhalb der  $C_5S_2\$$ -Zersetzungstemperatur, eigene Darstellung**

#### 2.2.4.4 Übrige Phasen

In technischen Systemen ist stets eine Vielzahl von Nebenbestandteilen vorhanden. Sowohl Alkalien (Na, K), Phosphate, Chloride sowie Magnesium sind allgegenwärtig. Bis zu einem gewissen Grad werden die Nebenbestandteile in die Strukturen eingebaut (Mischkristallbildung), teilweise werden zusätzliche Phasen dem Phasenbestand des Klinkers hinzugefügt. Im technischen Zementklinkerbrand wird selten das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Vielmehr können durch lokale Inhomogenitäten (z.B. aufgrund von unzureichender Aufmahlung und Vermischung) eine Vielzahl von Kristallphasen erzeugt werden:

- Alkalien können Ca-Langbeinit sowie Änderungen der Klinkermodifikationen (kubisch-orthorhombisch) bewirken
- Kombinationen von  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  können Gehlenit ( $C_2AS$ ) und Anorthit ( $CAS_2$ ) erzeugen
- Phosphor erzeugt apatitartige Strukturen

### 2.3 Reaktionskinetik mineralischer Werkstoffe

Bei chemischen Stoffumwandlungen können zwei Größen, die Thermodynamik und die Thermokinetik, unterschieden werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht, einem stationären Zustand, befindet sich das System, sobald kein Wärmefluss erfolgt (thermisches Gleichgewicht), keine Arbeit am System verrichtet wird (mechanisches Gleichgewicht) sowie die Phasenzusammensetzung unverändert bleibt (chemisches Gleichgewicht) [Baehr 2012]. Die Thermokinetik beschäftigt sich mit dem Weg eines Systems zum thermodynamischen Gleichgewicht. Die Reaktionskinetik (griechisch *kínesis*: „Bewegung“) beschreibt in der physikalischen Chemie den zeitlichen Reaktionsfortschritt chemischer Reaktionen. Zu den thermokinetischen Parametern werden die Geschwindigkeitskonstante  $k$ , die Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{Akt}}$  und z.B. der präexponentielle Faktor  $k_0$  („Stoßzahl“) gezählt [Butt 1980], [Atkins 1990], [Upadhyay 2006].

Temperaturbehandlungen können auf zwei grundsätzlich verschiedene Arten, isotherm und nicht-isotherm, erfolgen. Bei einer isothermen Prozessführung wird ein Probenkörper/Probenmaterial in eine auf die gewählte Temperatur vorgeheizte Ofenkammer überführt. Mineralische Werkstoffe werden typischerweise in elektrisch- oder gasbeheizten Öfen gebrannt, wobei die Durchheizung der Probe von außen nach innen erfolgt. Die Ausprägung des Temperaturgradienten wird neben der Probengeometrie durch die Wärmeleitfähigkeit des Probenkörpers bestimmt. Weiterhin können Behältermaterialien abschirmend auf das Aufheizen wirken. Die Trägheit der Erwärmung ist eine nur unzureichend messbare Eigenschaft, da durch eine Kontaktmessung das Durchheizungsverhalten an sich wiederum verändert werden würde.

Die Wahl von nicht-isothermen Experimenten erlaubt eine schrittweise, meist lineare, Erhöhung der Temperatur, wobei bei genügend geringer Heizrate die annähernd homogene

Durchwärmung einer Probe gewährleistet werden kann. Erfolgt online die Messung einer physikalischen Größe, beispielsweise der Masse (Thermogravimetrie *TG*) oder der Temperatur/Wärme (Differenz-Thermoanalyse *DTA* bzw. Dynamische Differenzkalorimetrie *DDK*, engl. *DSC*), so kann eine direkte Zuordnung von Veränderungen der physikalischen Größen zu den gemessenen Temperaturen erfolgen.

### 2.3.1 Modellierung der Experimente

Die Modellierung von chemischen Reaktionen dient dem Verständnis dieser sowie der Identifikation reaktionskinetischer Engpässe bei der Phasenbildung. Typischerweise sollen Größen berechnet werden, die ohne hohen experimentellen, damit inhärent verknüpften finanziellen Aufwand nicht darzustellen sind. Dank der Modellierung von Reaktionssystemen können Informationen über Teilreaktionen gewonnen werden, welche einander entgegenlaufen oder nachfolgen. Weiterhin wird die Modellierung dazu genutzt, dass nicht messbare Größen berechnet werden können. Aus wissenschaftlicher Sicht hochwertige Modelle sind auf viele experimentelle Messpunkte gestützt und erlauben interpolative und teilweise sogar extrapolative Vorhersagen des Materialverhaltens. Je höher die Anzahl verwertbarer Datenpunkte ist, desto mehr Details eines Prozesses können potentiell beschrieben werden.

Im Bereich der mineralischen Werkstoffe sind systematische, gut dokumentierte Untersuchungen rar, vgl. [Li 2014]. Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen sind zumeist die Rohdaten nicht im Original verfügbar, oder es sind wichtige Präparationsbedingungen, beispielsweise Details der Temperaturbehandlung oder die Materialpräparation, nicht dokumentiert [Chou 1981] [Ali 1994], [Iftekhar 2008]. Damit ist die Übertragbarkeit und Verknüpfbarkeit von Datenbeständen verschiedener Quellen oft nicht zuverlässig durchführbar.

Aufgrund der Vielzahl möglicher Einflussfaktoren wurde in der vorliegenden Arbeit eine Beschränkung auf zwei sulfatische

Klinkerphasen vorgenommen. Die präparativen Randbedingungen wurden ebenfalls weitestmöglich konstant gehalten:

- Gleichartige Präparation
- Vergleichbare Feinheit aller Reaktionsbestandteile
- Mischung in einem Mischaggregat (Pflugscharmischer)
- Brand in einem Muffelofen, dessen Temperatur regelmäßig überprüft wurde
- Pressung von Tabletten gleicher Masse
- Mahlung gesinterter Proben in einer Mühle
- Quantifizierung der Röntgendiffraktogramme mit einer Programmversion und Datenbankversion

Allgemein lässt sich bei den betrachteten Stoffsystemen konstatieren, dass steigende Temperaturen in einer Beschleunigung gleichwohl von Bildungs- sowie Zersetzungsreaktionen resultieren. Dies bedeutet aus Sicht der Modellierung eine Kontraktion der zeitlichen Achse. Dadurch wird insbesondere bei hohen Temperaturen das Durchheizungsverhalten - auch von kleinen Proben - als kritische Größe zu betrachten sein. Die Phasenbildungshomogenität im Probenvolumen leidet unter der Beschleunigung.

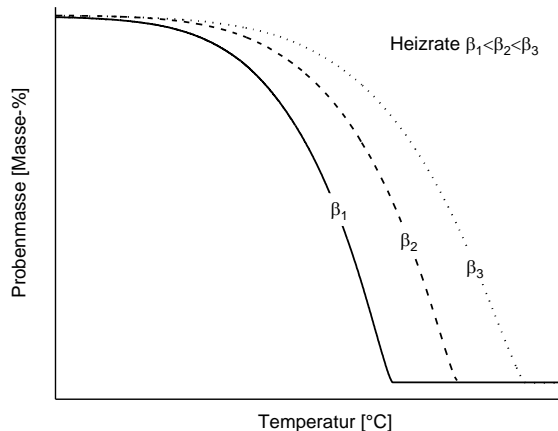
Weiterhin sind insbesondere in der Hochtemperaturverfahrenstechnik die Reaktionen kaum isoliert voneinander zu betrachten. Sie überlagern sich gegenseitig und sind damit nicht getrennt voneinander zu bestimmende Größen. Die im Zementklinkerbrand auftretenden Kristallphasen weisen gegenüber Verunreinigungen (Nebenbestandteilen) einen Toleranzbereich auf, welcher in der weitläufigen Mischkristallbildung resultiert (vgl. Kapitel 2.2.4).

### **2.3.2 Nicht-Isotherm**

Nicht-isotherme Experimente haben gegenüber quasi-isothermen Experimenten den entscheidenden Vorteil, dass die Zuordnung von einem gemessenen Effekt (z.B. Massenveränderung oder



Energiefreisetzung) und der zugehörigen Temperatur deutlich exakter erfolgen kann. Die Heizrate bestimmt hierbei den absoluten Fehler, d.h. die Verzögerung, welche in einer „Verschiebung“ in thermischer Wirkung resultiert, vgl. Abbildung 2.11. Dieses Phänomen nutzen die sogenannten umwandlungsfortschrittsgleichen (engl.: isoconversional) Berechnungsmethoden.



**Abbildung 2.11 – Thermogravimetrische Messung eines Materials bei verschiedenen Heizraten**

Es sind mehrere Verfahren etabliert, welche auf der Auswertung von Arrhenius-Diagrammen beruhen. In [Vyazovkin 2015], [Seiten 1-29] sind die Hintergründe über die Verfahren zu finden. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden die Verfahren nach Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink und Doyle verwendet, vgl. Kapitel 11.6. Die drei Verfahren basieren auf Formel 2.8 mit den Konstanten aus Tabelle 2.5.

**Formel 2.8 – Berechnungsvorschriften isoconversionaler Methoden**

$$\ln\left(\frac{\beta_i^A}{T_{\alpha,i}^B}\right) = \text{Const} - C \left( \frac{\Delta E_{\text{act},\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \right)$$

$\beta$  = Heizrate

$T$  = Absolute Temperatur

$\Delta E_{\text{act}}$  = Aktivierungsenergie

$R$  = Gaskonstante

$A, B, C$  = Parameter

**Tabelle 2.5 – Parameter für isoconversionale Gleichungen**

Parameter	A	B	C
KAS	1,0	2,0	1,0
Starink	1,0008	1,92	1,0
Doyle	1,0	0,0	1,052

Im Rahmen dieser Arbeit werden Messwerte aus thermogravimetrischen Untersuchungen für thermokinetische Rechnungen benutzt. Hierzu werden in einem ersten Schritt Messungen bei verschiedenen Heizraten aufgezeichnet. Mit steigender Heizrate tritt eine Verschiebung der Massenabnahme auf.

Je höher die gewählte Heizrate, desto höhere Temperaturen werden bei der Masseveränderung aufgezeichnet, siehe auch Abbildung 2.11. Diese Verschiebung wohnt der Messung inne. Bei geeigneter Wahl der Heizraten ist es möglich, sowohl die Aktivierungsenergie für die Zersetzungsreaktionen nach [Vyazovkin 2015] als auch die obere Stabilitätstemperatur, vgl. Kapitel 11.6, zu bestimmen.

**2.3.3 Isotherm**

Die verfügbare insitu-Phasenanalytik von Hochtemperatur-Prozessen ermöglicht unter gewissen Einschränkungen die Durchführung der qualitativen Phasenaufklärung. Hierzu zählt beispielsweise die Hochtemperatur-Röntgenbeugung, bei welcher ein geometrisch angepasster Muffelofen in einem Röntgendiffraktometer positioniert wird. Durch einen für die

Röntgenstrahlung transparenten Schlitz kann die Probe während der Temperaturbehandlung vermessen werden, vgl. [Anton Paar 2013].

Zur Phasenidentifikation findet im Bereich der mineralischen Werkstoffe die Röntgendiffraktometrie verbreitete Anwendung. Die Rietveld-Verfeinerung erlaubt eine Quantifizierung der Messung. Voraussetzungen für qualitativ hochwertige Messergebnisse sind:

- Stoffliche Homogenität, d.h. Repräsentativität der Probe
- Hinreichende Materialfeinheit zur Erzielung von statistischer Verteilung aller Kristallorientierung im Probepressing.
- Einschränkung: Ausschließlich die Messung kristalliner Bestandteile.
- Notwendige Messdauer je Winkelschritt, Leistungsfähigkeit des Detektors, unveränderliche Probengeometrie.
- Vermeidung von Phasenumwandlung während des Messvorgangs.

Für quantitative Bewertungen von Phasenbildungs- bzw. -zersetzungsreaktionen hat es sich daher als zielführend erwiesen, Temperaturbehandlung und Auswertung zeitlich und räumlich zu trennen. Daher werden die Experimente quasi-isotherm durchgeführt.

Die Beschreibung der experimentellen Daten kann auf zwei grundlegend verschiedene Weisen erfolgen:

- Modellbasierte Linearisierungsverfahren
- Modellfreie, auf Reaktionsgleichungen basierende Verfahren.

### **2.3.3.1 Beschreibung mit modellgestützten Methoden**

Bei Feststoffreaktionen sind die Gradienten der chemischen Potentiale die treibende Größen [Atkins 1990], welche in diffusionskontrollierten Transportmechanismen resultieren. Andere Prozesse, beispielsweise die Kristallisation, sind durch die Keimbildungsrate bestimmt. Wieder andere basieren auf der

Reduktion von Oberflächenenergie, wodurch eine thermodynamische Senke erreicht werden kann. In der Literatur finden sich Modelle, die annehmen, dass die vorliegenden Prozesse von genau einem der vorstehend beschriebenen Phänomene kontrolliert werden, vgl. [Khawam 2006]. Die Herangehensweise ist stets vergleichbar, da sie auf vier Schritten basiert:

- (1) Definition einer globalen Umsatzvariablen  $\alpha$ . Es erfolgt für jeden Messwert, d.h. für alle Zeitpunkte bei allen Temperaturen, die diskrete Berechnung des Umsatzes gemäß Formel 2.9.

**Formel 2.9 – Berechnung der Umsatzvariablen**

$$\alpha = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_\infty}$$

$c_0$  : Konzentration der Zielphase zu Beginn

$c_t$  : Konzentration der Zielphase nach Zeit  $t$

$c_\infty$  : Konzentration der Zielphase bei vollständigem Umsatz

- (2) Auswahl des Reaktionsmodells, beispielsweise 3-dimensionale Diffusion „Jander“ [Khawam 2006]. Es erfolgt diese Berechnung ebenfalls für jeden einzelnen Messwert, vgl. Formel 2.10.

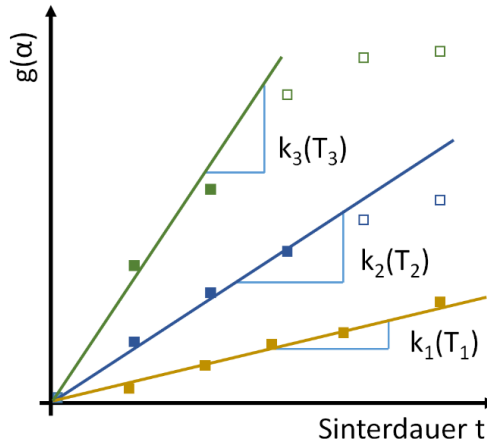
**Formel 2.10 – Berechnung des Reaktionsmodells**

$$g(\alpha) = \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2$$

$g$  : Reaktionsmodell

$\alpha$  : Umsatzvariable

- (3) Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Reaktion über die Auftragung des zuvor berechneten Reaktionsmodells  $g(\alpha)$  gegen die Sinterdauer  $t$ .



**Abbildung 2.12 – Zeitabhängigkeit der Reaktion in Modellkinetik**

Die Steigung des linearen Verlaufs entspricht der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ . Für jede isotherme Messreihe wird eine Geschwindigkeitskonstante approximiert. Die Geradengleichung ist in Formel 2.11 angegeben.

**Formel 2.11 – Plot von Reaktionsmodell gegen die Zeit**

$$g(\alpha) = k \cdot t$$

$g(\alpha)$ : Reaktionsmodell

$k$ : Geschwindigkeitskonstante

$t$ : Halte – /Verweildauer

- (4) Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten. Hierbei wird die Arrhenius-Gleichung, Formel 2.12, zugrunde gelegt.

**Formel 2.12 – Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Arrhenius-Gleichung**

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{Akt}}}{RT}\right) \quad (\text{a})$$

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{\Delta E_{\text{Akt}}}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{b})$$

$k$  : Geschwindigkeitskonstante

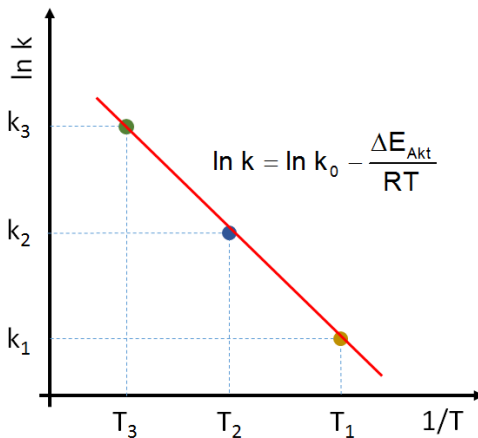
$k_0$  : Präexponentieller Faktor

$\Delta E_{\text{Akt}}$  : Aktivierungsenergie

$R$  : Gaskonstante

$T$  : Temperatur

Die grafische Auftragung erfolgt in der logarithmierten Form, entsprechend Formel 2.12b, siehe Abbildung 2.13.



**Abbildung 2.13 – „Arrhenius-Plot“ in der Modellkinetik**

Aus der Steigung der Geraden kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. Der präexponentielle Faktor  $\ln k_0$ , auch Stoßzahl [Atkins 1990] genannt, ist ein materialabhängiger Parameter, welcher z.B. durch die Kristallit- und Korngröße sowie die stoffliche Homogenität beeinflusst wird.

Diese Klasse an Berechnungsverfahren hat zum Vorteil, dass sie mit geringem zeitlichen Aufwand und ohne besondere Anforderungen an

die EDV-Ausstattung umgesetzt werden kann. Dies mag ein Grund sein, weshalb sie sich seit Jahrzehnten großer Beliebtheit erfreuen. In der Literatur findet sich vermehrt die Herangehensweise, dass mehrere Reaktionsmodelle probeweise kalkuliert werden, vgl. [Singh 1990], [Ali 1994] und [Li 2014]. Hierbei werden die Gültigkeitsbereiche der Modelle durch manuelle Auswahl einzelner Messwerte festgelegt. Diese Selektion ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Nur die Messwerte, für welche sich ein linearer Verlauf abzeichnet, werden berücksichtigt. Vergleichendes Kriterium sind danach die Korrelationskoeffizienten. Der Modellansatz, welcher abschließend die höchsten Korrelationskoeffizienten aufweist, wird für die weiteren Berechnungen verwendet.

Es wird daraus neben der Berechnung der Aktivierungsenergie und einem präexponentiellen Faktor das Reaktionsmodell abgeleitet. Anschließend werden Aussagen über die Dimensionalität (zwei- oder dreidimensional) und die bestimmende Mechanismusgröße (Keimbildung oder Diffusion) getroffen.

Bei sehr einfachen Modellsystemen mögen Modell und experimentelle Daten zueinander passen. Typische Limitationen sind:

- (a) Es werden nur kurze Zeitintervalle betrachtet. Die Gültigkeitsbereiche umfassen nicht alle Messwerte.
- (b) Die Messunschärfe/-unsicherheit erfährt keine Betrachtung.
- (c) Die Beschreibung enthält nur wenige Messpunkte (sowohl Temperaturstufen als auch Messwerte je Stufe).
- (d) Zwischenprodukte können durch Nutzung nur einer Umsatzvariablen nicht berücksichtigt werden.

Daraus ergibt sich gleich eine Mehrzahl von Problemen, welche die Anwendbarkeit und Übertragbarkeit der Untersuchungen auf reale Systeme erschwert:

Aus (a) folgt, dass ideal gemischte, sehr feine Reaktionspartner vorausgesetzt werden. Häufig kann beobachtet werden, dass sich die getesteten Modelle nur marginal voneinander unterscheiden.

Typisch sind zumindest mehrere Verfahren, welche Korrelationskoeffizienten  $R^2 > 0,99$  aufweisen. Die Unterscheidbarkeit ist aufgrund der Ähnlichkeit nicht möglich. Dies setzt eine sehr hohe Sensitivität voraus, welche nicht uneingeschränkt gewährleistet werden kann, (b). Weder das Aufheiz- und Durchheizverhalten von Proben (es müssen häufig Temperaturdifferenzen  $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  erbracht werden) noch die Ungenauigkeiten aufgrund realer, inhomogener Systeme werden mit statistischer Sicherheit (Anzahl Durchführungen meist 1) erbracht. Weiterhin wird die Temperaturverteilung in den gewählten Öfen nur unzureichend betrachtet. Dadurch ergeben sich sowohl in der Zeit- und Umsatz- als auch der Temperatur-Skala Unwägbarkeiten.

Die verwendeten Reaktionsmodelle besitzen teilweise nur in engen Temperatur- und Zeitintervallen Gültigkeit (c). Treten überdies sich überlagernde Teilreaktionen (Hin- und Rück- bzw. Bildungs- und Zersetzungsreaktionen), (d), auf, so ist die Verwendung einer globalen Umsatzvariable nicht mehr ratsam.

Damit fallen im Grenzbereich (z.B. bei Systemen mit der Neigung zur thermischen Zersetzung im oberen Temperaturbereich) wichtige Punkte weg. Ist ein Fit nicht mehr möglich oder sind bei der gewählten Temperaturstufe die Zersetzungsreaktionen bereits dominierend, so werden für den Arrhenius-Plot weitere Punkte ausgeschlossen. Aus globalen Umsatzvariablen werden globale Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter abgeleitet.

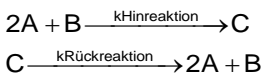
Ein grundsätzliches Defizit liegt im mathematischen Hintergrund. Prinzipbedingt werden aufgrund des erneuten Fittens von gefitteten Werten Fehler fortgepflanzt. Die Fehlerfortpflanzung ist häufig für den Leser und Wissenschaftler nicht ersichtlich, es findet eine massive Datenreduktion statt, und es verändern sich teilweise die Dimensionen der Größen.



### 2.3.3.2 Beschreibung der chemischen Kinetik über Differentialgleichungen

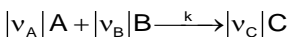
Für die Beschreibung von komplexen Reaktionssystemen steht ein elementarer Ansatz auf Grundlage der Reaktionsgleichungen zur Verfügung. Gegeben sei der Fall, dass die in Formel 2.13 gezeigten Stoffe in Reaktion gebracht werden. Bei der notierten Reaktionsgleichung handelt es sich um eine „Summenreaktionsgleichung“ [Atkins 1990], [Wendelstorf 2016][S.183-186].

#### Formel 2.13 – Modellhafte Reaktion, Möglichkeit der Hin- und Rückreaktion



Sind diese „Elementarreaktionen“, d.h. nicht weiter differenzierbare Reaktionsgleichungen, bekannt, so gilt das Geschwindigkeitsgesetz, Formel 2.14 [Atkins 1990]:

#### Formel 2.14 – Geschwindigkeitsgesetz für Elementarreaktionen, allgemeine Form



Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich durch Aufstellen der Differentialgleichung, Formel 2.15.

#### Formel 2.15 – Reaktionsgeschwindigkeit, allgemeine Form

$$v_{\text{Reaktion}} = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = kc_A^{|v_A|} \cdot c_B^{|v_B|} \cdot c_C^{|v_C|}$$

Im gewählten Beispiel wird postuliert, dass beim Zusammentreffen von drei Teilen Edukt ein Teil Produkt gebildet wird. Dies bedeutet, dass zu einem Zeitpunkt an einem Ort drei Edukteile in Kontakt gebracht werden müssen, um zu dem Produkt zu reagieren. Dass die Bruttoreaktion tatsächlich in dieser Art verläuft, wird als äußerst unwahrscheinlich betrachtet. In der Literatur werden chemische Reaktionen anhand der Anzahl reagierender, sich verbrauchender Edukte charakterisiert. Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung sind die Regel. Reaktionen höherer Ordnungen sind ausgesprochen ungewiss. Die notierte Reaktion ist eine Reaktion

dritter Ordnung (2 Teile A + 1 Teil B = 3 Teile Edukt). Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei der vorliegenden Reaktion nicht um eine Elementarreaktion im engeren Sinne handelt. Zumeist verlaufen derartige Reaktionen über Zwischenschritte niedrigerer Ordnung. Als Stofftransportvorgänge können neben der Diffusion auch Verdampfen-Kondensieren sowie Schmelzen-Kristallisieren fungieren.

Liegen über diese Vorgänge keine belastbaren Daten vor, so wird behelfsweise mit der Summenreaktionsgleichung gearbeitet werden müssen. In dieser Situation ergeben sich für die zeitabhängigen Konzentrationen die Gleichungen in Formel 2.16. Für jede der drei beteiligten feststofflichen, makroskopisch messbaren Stoffe A, B, C kann ein Gleichungsterm aufgestellt werden. [Atkins 1990]

**Formel 2.16 – Kinetik-Differenzialgleichungen für die Reaktion von drei Substanzen A, B, C**

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{\text{Hinreaktion}} \cdot 2 \cdot c_A^2(t) \cdot c_B(t) + 2 \cdot k_{\text{Rückreaktion}} \cdot c_C(t)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_{\text{Hinreaktion}} \cdot c_A^2(t) \cdot c_B(t) + k_{\text{Rückreaktion}} \cdot c_C(t)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = +k_{\text{Hinreaktion}} \cdot c_A^2(t) \cdot c_B(t) - k_{\text{Rückreaktion}} \cdot c_C(t)$$

Das vorliegende Gleichungssystem kann für jede isotherme Temperaturstufe dezidiert gelöst werden. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Metallurgie wurde durch Herrn Dr. Jens Wendelstorf ein Mathematica Programm geschrieben, welches die Lösung von solchen Differentialgleichungssystemen ermöglicht.

Die Komplexität des Systems kann theoretisch beliebig hoch gewählt werden. So ist auch die Beschreibung von Zwischenreaktionen, welche der eigentlichen Hauptreaktion vorgelagert sein können, möglicher Bestandteil der Software. Die CPU-Zeit zur Lösung von Differenzialgleichungssystemen beläuft sich in der Regel auf Laufzeiten von ca. 30-150 Sekunden. Limitierend sind zumeist die Rohdaten, welche zur Verfügung stehen. Übersteigt die Komplexität eines Modells die Anzahl der zur Auswertung zur Verfügung

stehenden Messungen, ist das System überbestimmt. Solch eine Lösung ist wertlos, da das Modell an jeden beliebigen Datensatz angepasst werden kann und nicht zwangsläufig das vorliegende Materialsystem beschreibt. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten erfolgt ebenfalls im Arrhenius-Schema gemäß Formel 2.12 und Abbildung 2.13.

#### **2.3.4 Zusammenfassung**

Nicht-isotherm geführte Versuche, beispielsweise in der Thermogravimetrie können mit isoconversionalen Berechnungsmethoden beschrieben werden. Durch Variation der Heizrate kann die thermische Trägheit der Zersetzungsvorgänge beschrieben werden, wodurch thermokinetische Parameter berechnet werden können.

Für quasi-isotherm geführte Experimente stehen grundsätzlich zwei Wege der Beschreibung zur Verfügung.

- Die modellgestützte Verfahrensweise nutzt eine globale Umsatzvariable zur Beschreibung des Reaktionsfortschritts. Es findet eine Fokussierung auf die Zielphase („Produkt“) statt. Die Bestimmung der Kinetik von Teilreaktionen erfolgt nicht. Es stehen verschiedene Modelle zur Verfügung, mit welchen unterschiedliche Mechanismen (z.B. Diffusion oder Keimbildung) berücksichtigt werden können.
- Bei dem zweiten Weg erfolgt die Beschreibung über Summenreaktionsgleichungen, welche aus der Stöchiometrie abgeleitet werden. Die ermittelten gewöhnlichen Differenzialgleichungen erlauben die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen aller beteiligten Stoffe / Phasen. Dabei wird ein ganzheitlicher Ansatz verfolgt, welcher zum Ziel hat, für alle Temperaturen und Zeitbereiche Gültigkeit zu besitzen.

Das Ergebnis sind häufig Reaktionsnetzwerke, welche neben der Bildung und Zersetzung auch Phasenübergänge beschreiben

können. Durch diese Flexibilität können auch komplexe Zusammenhänge bearbeitet werden.

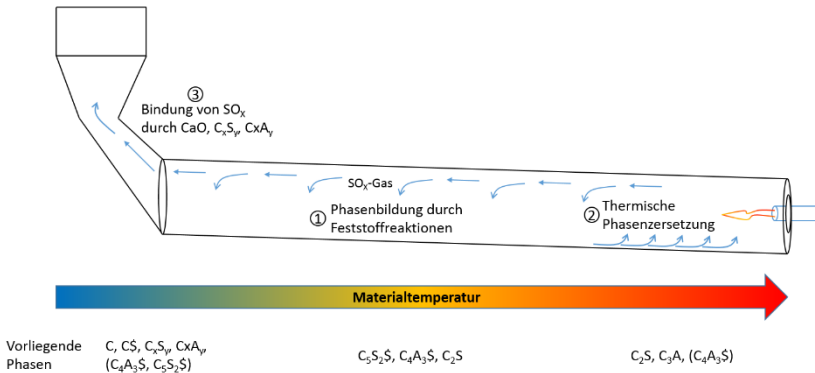
### 3 Arbeitsprogramm

Belit-Calciumsulfoaluminat-Zemente gemäß [Dienemann 2013], basieren im Wesentlichen auf drei Klinkerphasen: Belit, Ye'elimit und Ternesit. Die Phasen Ye'elimit und Ternesit sind sulfathaltige Klinkerphasen. In den bisher veröffentlichten Untersuchungen sind die Bildungs- und Zersetzungsparameter der reinen Phasen nur unzureichend beschrieben. Die thermische Stabilität wird typischerweise bei ca. 1350 °C und 1150 °C für Ye'elimit und Ternesit angegeben [Ludwig 2015], [Touzo 2013]. Oberhalb dieser Temperaturen erfolgt die Zersetzung zu den Oxiden unter Freisetzung von Schwefeldioxid und Sauerstoff.

Die vorliegende Arbeit soll drei Aspekte betrachten:

- Die **Bildungsbedingungen** der beiden sulfatischen Klinkerphasen werden quasi-isotherm untersucht. Die einzelnen Temperaturstufen werden so gewählt, dass jeweils der Bildungs-, Stabilitäts- sowie Zersetzungsbereich der einzelnen Phasen abgedeckt wird. Ausgehend von verschiedenen Ausgangsmaterialien (div. Calciumsilikate bzw. -aluminat) wird die zeitliche Veränderung des Phasenbestandes betrachtet.
- Das **Zersetzungsverhalten** sulfatischer Klinkerphasen wird unter Ofenatmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen untersucht. Weiterhin wird das Zersetzungsverhalten von eisenhaltigen Ye'elimit-Mischkristallen betrachtet.
- Als Zersetzungsprodukt liegt  $\text{SO}_2$  als Gas in der Ofenatmosphäre vor. Im Rahmen einer ganzheitlichen Betrachtung des Prozesses wird die Bindung der schwefeldioxid-haltigen Gase untersucht. Als **Absorbentien** werden sowohl Calciumoxid als auch Dicalciumsilikat und -aluminat untersucht. Hierdurch werden auch die Stabilitätsbeziehungen zu den feststofflichen Reaktionspartnern geklärt.

In Abbildung 3.1 ist eine Einordnung des Vorstehenden dargestellt.



**Abbildung 3.1 – Orientierung im BCT-Klinker-Brennprozess**

Begleitend zu den experimentellen Versuchen wird die Modellierung mittels literaturbekannter sowie neuartiger Methoden durchgeführt. Hierdurch können die Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, auch von Teilprozessen, bestimmt werden.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Batchuntersuchungen

Es wurden sechs vakuumentsäuerte Versuchsmischungen präpariert. Diese wurden vorab in einem Pflugschar-Zwangsmischer der Firma Gebrüder Lödige für 30 Minuten intensiv vermischt. Anhand von Stichproben wurde die chemische Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse verifiziert. Die Homogenität bei wiederholter Messung war im Rahmen des für diese Materialklasse Typischen angesiedelt.

Anschließend wurden die Rohmischungen in Chargen zu 50 g im institutseigenen Vakuumofen (vgl. [Unselde 2016]) bei einer Temperatur von 650 °C für 24 h entsäuert. Hierbei konnte reproduzierbar das  $\text{CaCO}_3$  vollständig in CaO umgewandelt werden, ohne eine Phasenbildung zu Calciumaluminaten bzw. -silikaten auszulösen.

Der Weg über die Entsäuerung nach dem Mischen hat mehrere Vorteile:

- Gleichbleibende Probenhomogenität, da alle Laborbrände auf einer Urmischung basieren.
- Vorangehende Entsäuerung von Calciumcarbonat bewirkt die Absorption von Wasser, welche leicht in Agglomeration und damit erschwelter Durchmischung/Inhomogenität münden würde.
- Der Zeitraum, welcher zwischen Entsäuerungsreaktion und Laborbrand vergeht, wird minimiert, wodurch weniger CaO zu  $\text{Ca(OH)}_2$  vorhydratisieren kann.

Es wurde sichergestellt, dass keinerlei Phasenbildung oder -veränderung der Sinterung vorgeschaltet wurde und keine messbare Verunreinigung oder Entmischung des Probenmaterials erfolgte. Wie bereits von [Unselde 2014] gezeigt, erfolgt keine Veränderung der Feinheit sowie der Konstitution der Edukte.

Die Mischungen der Rohmehle wurden so konfektioniert, dass sich theoretisch jeweils stöchiometrisch 100% Ye'elimit bzw. Ternesit bilden würden. Auf eine Überdosierung von  $\text{CaSO}_4$ , um eventuelles Entweichen von  $\text{SO}_2$  zu verhindern, wurde verzichtet.

Die verwendeten Materialien für die Feststoff-Feststoff-Reaktionen sind im Anhang in Kapitel 11.1 charakterisiert.

Die Brennversuche wurden an Presstabletten (Durchmesser 20 mm, Höhe ca. 15 mm, 3 MPa Auflast für 30 sec) in offenen Platinschalen (Durchmesser ca. 50 mm) durchgeführt. Als Brennaggregat stand ein Muffelofen der Firma Nabertherm (HTC 03-16.) zur Verfügung. Eine Überprüfung der Temperaturverteilung und Temperaturgüte wurde eigens von [Schmitt 2016] mittels PTC-Ringen (engl. Process Temperature Controll PTC) durchgeführt. Bei PTC-Ringen handelt es sich um keramische Körper, welche bei Temperatureinwirkung sintern. Dies resultiert in einer Abnahme des Durchmessers, welche der Sintertemperatur zugeordnet werden kann. Es gibt Ringe für verschiedene Temperaturintervalle. Zur Anwendung kamen die Typen ETH (850-1100 °C), LTH (970-1250 °C) und STH (1130-1400 °C) [Schupp 2016]. Die Forschungsarbeit ergab, dass mit einer mittleren Temperaturabweichung der Anzeige von <5K gerechnet werden muss. Eine Auswertung der räumlichen Temperaturverteilung ergab Temperaturunterschiede in Höhe von <10K.

Die Batchversuche wurden „quasi-isotherm“ durchgeführt. D.h. nach Aufheizen auf die gewünschte Temperatur wurden die Platinschalen im Ofeninneren platziert, wobei die Brenndauer gestartet wurde.

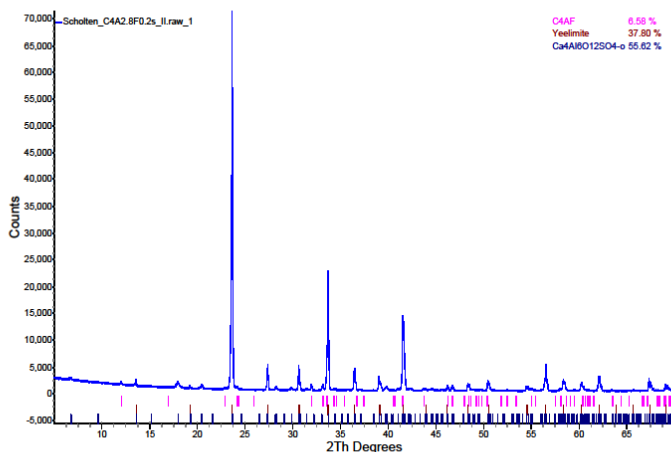
Es wurden Temperaturbereiche zwischen 1050 °C und 1450 °C in Abstufungen von 25 °C bis 50 °C durchlaufen. Die realen Sinterdauern wurden mit großer Sorgfalt durch die Experimentatoren notiert und für die weiteren Auswertungen verwendet. Ein Überblick über die variierten und konstant belassen Parameter ist in Tabelle 4.1 gegeben.



**Tabelle 4.1 – Messparameter Batchversuche**

Parameter	Wert
Temperaturen	1050 bis 1450 °C, quasi-isotherm
Einwaage	5 g, Presstablette, Pressdruck 3 MPa
Ofenatmosphäre	Umgebungsluft, keine aktive Belüftung
Tiegelmaterial	Platinschale, ohne Abdeckung
Ofen	Nabertherm Muffelofen
Rohmehl,	2C <sub>2</sub> S+C\$; 2CS+2C+C\$; 4C+2S+C\$
Verhältnisse in molarer Rechnung	3CA+C\$; 3C+3A+C\$; 3C+2,75A+0,25F+C\$

Nach Beendigung der Temperaturbehandlung (Ablauf der gewählten Sinterdauer) wurden die Platinschalen dem Ofen entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und analysenfein (<63 µm) gemahlen. Bis zur Messung in der Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction XRD) wurden die Materialien, in Kunststoffbeuteln verpackt, im Exsikkator unter Vakuum gelagert. Die qualitativen Ergebnisse wurden mittels der Rietveld-Verfeinerung quantifiziert. In Abbildung 4.1 ist beispielhaft ein Ausdruck einer Messung gezeigt. Unterhalb des Diffraktogramms (blaue Linie) sind die automatisch erkannten Reflexlagen aufgeführt. In der oberen rechten Ecke findet sich das quantifizierte Ergebnis der Rietveld-Auswertung.

**Abbildung 4.1 – Messergebnis Röntgenmessung im Programm TOPAS**

## 4.2 STA-Untersuchungen

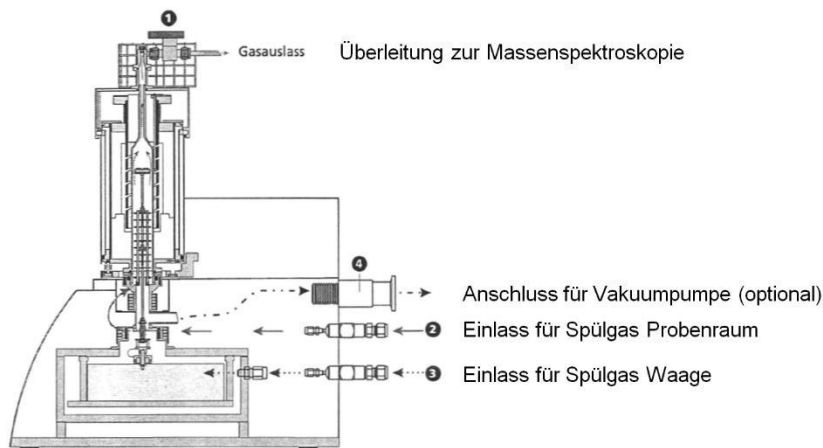
Am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal stand für die Untersuchungen ein Netzsch TG/STA-QMS 403D Aëolos zur Verfügung. Die Apparatur ermöglicht, simultan zu der thermogravimetrischen Messung eine Massenspektroskopie des Abgases durchzuführen (Bezeichnung Simultane Thermo-Analyse STA) .

Es wurden instationäre thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Je Material und Gas wurden Versuche bei mindestens vier Heizraten durchgeführt. Die Heizraten wurden zwischen 2,5 K/min und 10 K/min variiert. Vor jedem Versuchslauf wurde eine Nullmessung zur Auftriebskorrektur unter gleichen Messbedingungen durchgeführt. Im Anschluss an die Messung erfolgte bei Bedarf eine manuelle Basislinienkorrektur. Die Messparameter wurden für alle Substanzen konstant gehalten.

**Tabelle 4.2 – Messparameter STA-Messung**

Parameter	Wert
Heizraten	Nominal zwischen 2,5 K/min und 10 K/min
Einwaage	20 mg
Spülgase	Stickstoff, synthetische Luft
Volumenströme	Wagenspülgas 50 ml/min Reaktionsraumspülgas 50 ml/min
Probenmaterial	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (Fa. Riedel deHaën, puriss. Pa, Charge 31221-4042), vgl. Kapitel 11.1.4 INW-Ye'elimit, vgl. Kapitel 11.1.15, 11.1.16, 11.1.17, 11.1.18 INW-Ternesit, vgl. Kapitel 11.1.19

Die Gasführung ist in schematischer Weise in Abbildung 4.2 dargestellt.

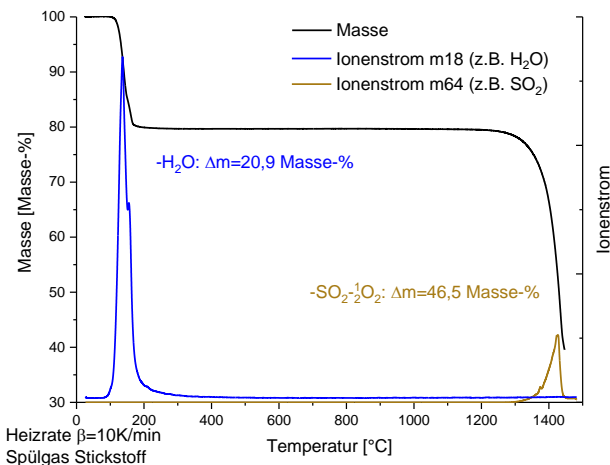


**Abbildung 4.2 – Schematischer Aufbau Thermogravimetrie**

In der gewählten Bauart können zwei getrennte Gasführungen eingestellt werden. Es erfolgt stets eine Waagenspülung mit Stickstoff (50 ml/min) sowie eine Spülung des Probenträgers mit veränderlicher Gasatmosphäre und Volumenstrom. Die Vermischung von Waagen-Spülgas und Reaktionsraum-Spülgas findet vor, d.h. unterhalb der Reaktionskammer statt. Im Vorfeld der Messungen wurde für mindestens sechs Stunden die Gasatmosphäre unverändert gelassen, sodass sich in der Apparatur ein stationärer Zustand, gleicher Gaszusammensetzung, einstellen konnte. Der Reaktionsraum-Gasvolumenstrom wurde mittels Durchflussreglern eingestellt.

Mittels Massenspektroskopie konnte zu jedem Zeitpunkt der Messung eine Quantifizierung der Gasatmosphäre erfolgen. In Abbildung 4.3 sind die Rohdaten einer thermogravimetrischen Messung dargestellt. Das Edukt Material war ein Calciumsulfat-Dihydrat (vgl. Kapitel 11.1.4), Einwaagemasse 20 mg. Bei einer Heizrate von 10 K/min wurde die Temperatur auf circa 1420 °C erhöht. Die schwarze Linie zeigt den Verlauf der Masse. Die erste Masseveränderung verläuft in einem Temperaturbereich zwischen

100 und 200 °C, die zweite beginnt bei circa 1300 °C und ist nicht vollständig abgeschlossen.



**Abbildung 4.3 – Messergebnis der Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektroskopie am Beispiel von Calciumsulfat-Dihydrat**

In blau und braun sind die Messergebnisse der Massenspektroskopie aufgeführt (rechte Ordinate „Ionenstrom“). Diese misst massenselektiv die Gasbestandteile. In blau ist das Signal der Molmasse 18 g/mol aufgeführt, in braun das der Masse 64 g/mol. Über Plausibilitätsbetrachtungen kann, grundsätzliche Materialkenntnis vorausgesetzt, eine Zuordnung der Masse 18 (erste Stufe in der Thermogravimetrie) zu Wasser H<sub>2</sub>O bzw. der Masse 64 dem Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> erfolgen. Dies entspricht im vorliegenden Beispiel der Entwässerung des Calciumsulfat-Dihydrats über das Zwischenprodukt Calciumsulfat-Halbhydrat zum Calciumsulfat-Anhydrit. Die zweite Massenveränderung ist die thermische Zersetzung des Calciumsulfat-Anhydrits unter Abgabe von SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>.

### 4.3 Reaktivgas-Thermogravimetrie

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Technischen Universität Clausthal wurde

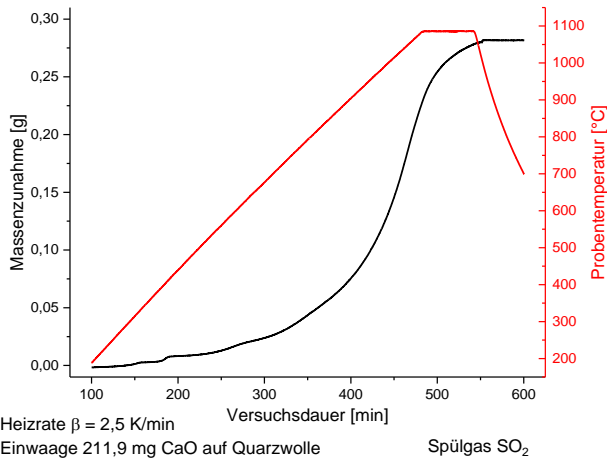
eine Magnetschwebewaage der Firma Rubotherm umgebaut, sodass Versuche mit Schwefeldioxid kontrolliert durchgeführt werden konnten. Das Kernelement ist eine geschlossene, gasdichte Quarzglasapparatur. In dieser schwebt ein Quarzfaden mit einem Probengefäß frei in der Gasatmosphäre. Die Apparatur kann in einem Röhrenofen der Firma Nabertherm platziert werden, womit Temperaturen von bis zu 1100 °C erzielt werden konnten. Die Temperaturüberprüfung erfolgt über ein Thermoelement (NiCrNi) in unmittelbarer Probennähe, jedoch ohne dem Reaktandgas ausgesetzt zu sein.

Die Messparameter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Es wurden sowohl Heizratenexperimente als auch isotherme Experimente durchgeführt. Die isothermen Experimente erlaubten das Aufheizen unter Stickstoff und nach Erreichen der Zieltemperatur den Wechsel auf das Reaktandgas.

**Tabelle 4.3 – Messparameter Reaktandgas TG**

Parameter	Wert
Heizraten	0 K/min bis 5 K/min
Einwaage	50-300 mg
Gase	SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
Probenmaterial	CaO, CA, C <sub>2</sub> S, C <sub>5</sub> S <sub>2</sub>

Beispielhaft ist in Abbildung 4.4 das Ergebnis eines Versuchslaufs in der Thermowaage aufgeführt. Bei dem Spülgas handelte es sich um reines SO<sub>2</sub>. Vorgelegt wurde frisch entsäuertes CaO, welches auf Quarzwolle präpariert wurde. Testläufe haben gezeigt, dass durch die Quarzwolle die reaktive Oberfläche gesteigert und dadurch eine vollständige Umsetzung des CaO ermöglicht wird. Auf der linken Ordinate ist die Massenveränderung (schwarze Linie) dargelegt, welche aus der Reaktion des CaO mit dem SO<sub>2</sub> resultiert. Als Reaktionsprodukt wurde röntgenografisch ausschließlich CaSO<sub>4</sub> gefunden, was wiederum auf eine Disproportionierung des SO<sub>2</sub> hinweist. Die rechte Ordinate (rote Linie) zeigt den Verlauf der Proben temperatur an. Die Steigung der Geraden entspricht der gewählten Heizrate von 2,5 K/min.



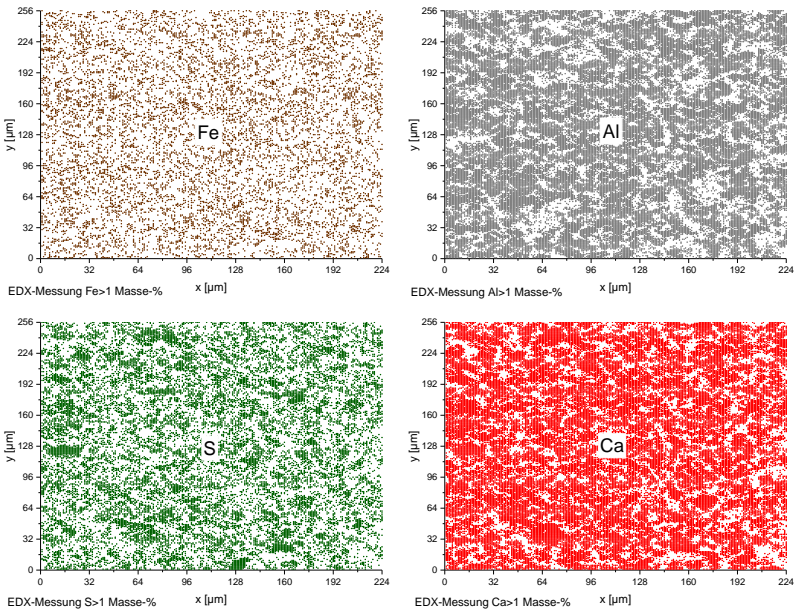
**Abbildung 4.4 – Messergebnis der Thermogravimetrie unter  $\text{SO}_2$ -Gas**

#### 4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die chemische Zusammensetzung von Phasen kann im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Zu diesem Zweck ist es entscheidend, dass das Probenmaterial repräsentativ beprobt und für die Untersuchung präpariert wird. Daher wurden Einbettungen von pulverförmigen Klinkern in Epoxidharz erstellt. Diese wurden geschliffen und poliert, ehe sie mit Kohlenstoff bedampft im Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden. Die Untersuchung im engeren Sinne bestand aus quantifizierbaren Flächenscans mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Bei einer Ausschnittsbreite von  $256 \mu\text{m}$  entsprach die Auflösung der Materialcharakterisierung einer Pixelgröße von  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . Bei Flächenscan erfolgt ein Querschnitt über das gesamte Probenmaterial. Für jedes der 57344 Pixel, entsprechend Messpunkte, wurde die chemische Zusammensetzung bestimmt.

In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse der EDX-Messung aufgeführt. Die Auftragung erfolgt stets elementspezifisch. Gezeigt sind Eisen (oben links in braun), Aluminium (oben rechts in grau), Schwefel (unten links in grün) sowie Calcium (unten rechts in rot). Zu

Visualisierungszwecken wurde hier ein Mindestgehalt von 1 Masse-% als untere Grenze gewählt.

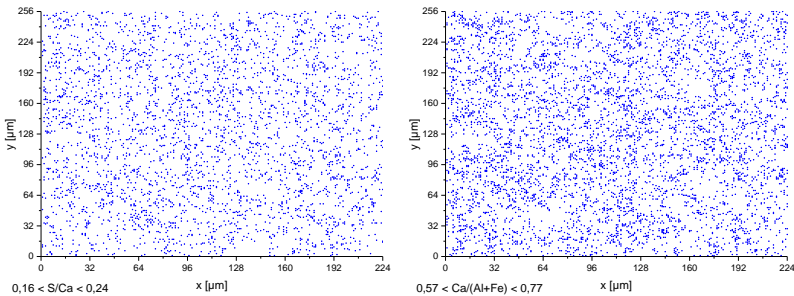


**Abbildung 4.5 – Messergebnis der EDX-Messung**

Ziel der Messung war, herauszufinden, wie hoch der Eisengehalt in der Phase Ye’elimit war. Die Phasen wurden vorab hinsichtlich ihrer Elementverhältnisse charakterisiert, wodurch wirkungsvolle Filter für die Datenauswahl zur Verfügung standen. Die gewählten Filter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

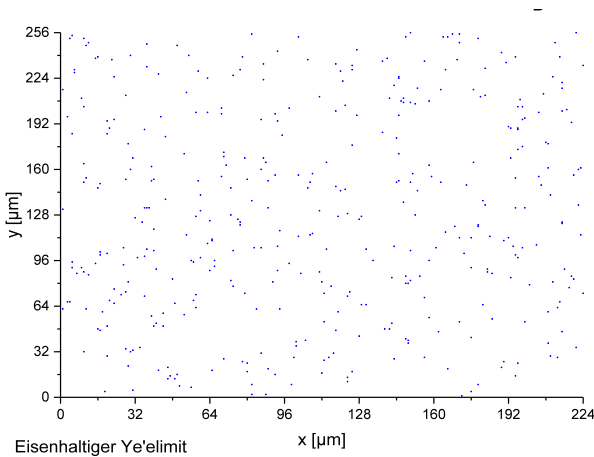
**Tabelle 4.4 – Filtereinstellungen für EDX-Analytik**

Phase	S/Ca	Ca/(Al+Fe)	Fe/(Al+Fe)
Ye’elimit	0,2±0,04	0,67±0,1	Zielgröße



**Abbildung 4.6 – Anwendung der vorstehenden Filter**

In Abbildung 4.6 sind die Punkte dargestellt, welche die beiden Kriterien der Filterung gemäß Tabelle 4.4 erfüllen: links das Verhältnis Schwefel zu Calcium, rechts das Verhältnis Calcium zu Aluminium und Eisen. Eine Überlagerung der beiden einzelnen Filterstufen ist in Abbildung 4.7 aufgeführt. Die Punkte entsprechen der Zusammensetzung eines eisenhaltigen Ye'elimits. Die Datenreduktion führte typischerweise zu circa 500 bis 1000 Messwerten, aus welchen ein arithmetischer Mittelwert sowie die Standardabweichung gebildet wurden.



**Abbildung 4.7 – Messergebnis der EDX-Messung „Fe-haltiger Ye'elimit“**



Die Art der Darstellung in Abbildung 4.7 zeigt lediglich vereinzelte Punkte. Umrisse gebildeter Ye'elimit-Partikel sind nicht erkennbar. Vorausgesetzt, das Signal/Rauschverhältnis nach Filtern ist signifikant unterschieden von der Durchschnittszusammensetzung des Ye'elimits, so entsprechen lediglich Teilbereiche von Partikeln den gewählten Filtereinstellungen für einen eisenhaltigen Ye'elimit. Dies bedeutet weiterhin, dass der eisenreiche Ye'elimit inhomogen über den gebildeten Klinker verteilt ist.

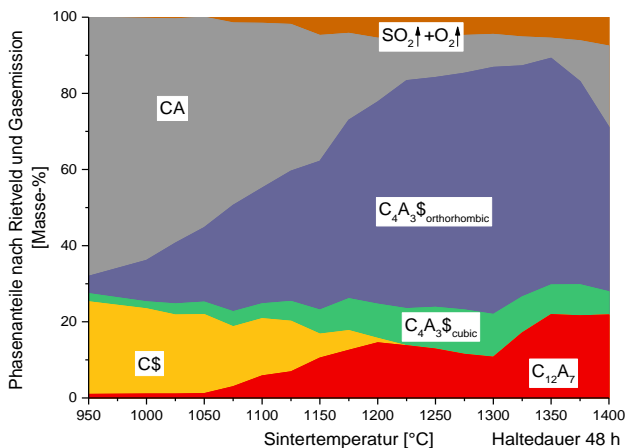


## 5 Auswertung und Diskussion

### 5.1 Langzeitstabilität in den Systemen

Es wurden Versuche an mehreren Rohmehlen durchgeführt. Diese wiesen jeweils die chemische Zusammensetzung auf, welcher für eine stöchiometrische vollständige Phasenbildung von Ye'elimite bzw. Ternesit benötigt wurde. In Abhängigkeit der Temperatur wurden die Reaktionsprodukte nach sehr langer Haltezeit (eine Brennstufe, 48 h Haltedauer) ermittelt. Am gebrannten Probenkörper wurde die Phasenzusammensetzung über die quantitative Röntgendiffraktometrie (XRD+Rietveld) ermittelt. Da aufgrund der thermischen Zersetzung  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ -Emissionen aufgetreten sind, wurde der zugehörige Anteil der gasförmigen Bestandteile ebenfalls aufgeführt.

In Abbildung 5.1, Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 sind die Phasenverläufe aufgeführt.

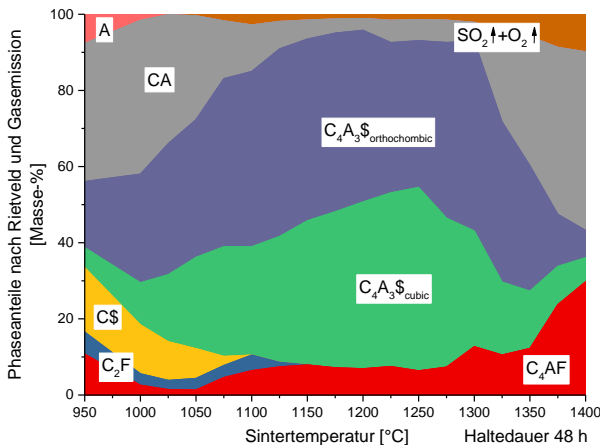


**Abbildung 5.1 – Phasenbild nach 48h – System 3CA+C\$**

Das System Ye'elimite zeigt, dass bei allen geprüften Temperaturen Ye'elimite stabiler Phasenbestandteil ist. Es tritt stets die orthorhombische und die kubische Modifikation von Ye'elimite auf, lediglich das Verhältnis verändert sich bei den einzelnen

Temperaturstufen. Als Zersetzungsprodukte der sulfatischen Phasen tritt neben CA vor allem  $C_{12}A_7$  auf. Der gesamte verfügbare Anhydrit ist bei ca. 1225 °C umgesetzt. Oberhalb einer Temperatur von 1300 °C zersetzt sich Ye'elimite. Die Anteile nehmen mit steigender Temperatur sukzessive ab. Eine Rückreaktion unter der Bildung von Calciumsulfat-Anhydrit wurde nicht beobachtet.

Das System, welches Eisenoxid als Rohmehlbestandteil aufweist, zeigt ein leicht verändertes Phasenbild. Im Vergleich zu dem eisenfreien System tritt als calciumreiche Phase  $C_2(A,F)$  mit variablen Aluminiumgehalten auf.

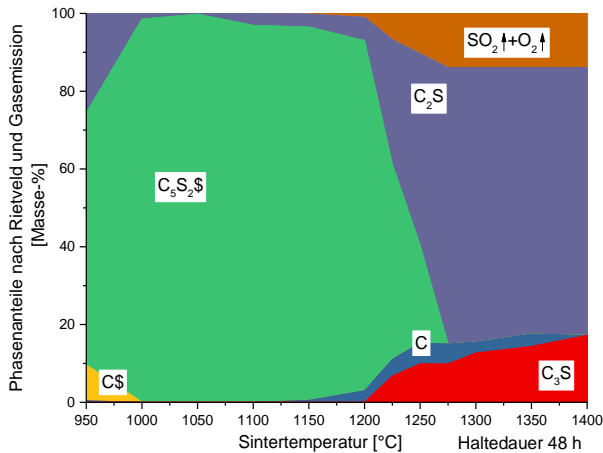


**Abbildung 5.2 – Phasenbild nach 48h – System 3C+2,75A+0,25F+C\$**

Es ist weiterhin zu beobachten, dass bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C die thermische Zersetzung von Ye'elimite einsetzt. Die Zersetzungsneigung ist gegenüber dem eisenfreien System leicht verstärkt, was auf dem Übergang von dreiwertigem ( $Fe^{III}$ ) zu zweiwertigem Eisen ( $Fe^{II}$ ) beruhen könnte.

Ausgehend von korrekten Rohmehlzusammensetzungen ist es bemerkenswert, dass bei beiden Systemen zu keiner Temperatur eine vollständige Umwandlung zu Ye'elimite zu messen war. Umgekehrt war bereits bei 1000 °C Haltetemperatur eine Umsatzrate zu Ye'elimite von ca. 40 % festzustellen, sodass  $C_4A_3\$$  als stabile

Phase eingestuft werden kann. Dies zeigt weiterhin, dass zumindest im untersuchten Temperaturbereich keine untere Stabilitätsgrenze auftrat.



**Abbildung 5.3 – Phasenbild nach 48h – System  $2C_2S+C$**

In Abbildung 5.3 ist der Verlauf der Ternesit-Bildung dargestellt. Ab einer Temperatur von 1000 °C ist Ternesit, bei annähernd vollständiger Umwandlung, die stabile Phase.

Bei Sintertemperaturen oberhalb von 1050 °C ist in dem betrachteten Zeitraum eine Zersetzung von Ternesit, welche mit einer Bildung von Belit verbunden ist, zu verzeichnen. Bei höheren Temperaturen, ab ca. 1275 °C, ist das System gänzlich schwefelfrei, und es bildet sich aus Belit und dem ungebundenen Calciumoxid Alit. Bei keiner Temperatur ist Calciumsulfat-Anhydrit stabil gegenüber den Calciumsilikaten, was schon in der untersuchten Zeitdauer von 48 h in vollständiger Umwandlung resultiert. Aber auch unterhalb von 1275 °C tritt bereits partieller Ternesit-Zerfall auf. Bemerkenswert ist, dass bei Anwesenheit von  $SO_3$  auch unterhalb von 1250 °C, der allgemein angenommenen unteren Alit-Stabilitätstemperatur, diese Phase gebildet werden kann.

## 5.2 Kinetik der Phasenbildung sulfatischer Klinkerphasen

Das Zementklinkersystem, welches den Kern dieser Arbeit darstellt, umfasst stets zwei sulfatische Klinkerphasen, Ternesit und Ye'elimite. Durchgeführt wurden Experimente, welche auf oxidischen Edukten basieren. Die für die tiefergehende Auswertung zugrunde liegenden Messergebnisse sind in Kapitel 11.5 aufgeführt. Dort sind ebenfalls Phasenbestandteile in Abhängigkeit der Sintertemperatur als Funktion der Zeit dargestellt.

Folgend werden zunächst grundsätzliche Zusammenhänge experimenteller Untersuchungen gezeigt. Anhand eines Modellsystems werden eingehend die Veränderungen der Materialkonzentrationen bei Konfrontation mit verschiedenen Temperaturen über unterschiedliche Zeiträume dargestellt. Anschließend werden die Modellierung dieser Versuche mittels Summenreaktionsgleichungen sowie eine Abgrenzung gegenüber modellgestützter Thermokinetik gezeigt.

### 5.2.1 Ternesit Bildung

Das untersuchte Modell-System kann vereinfachend mit Hilfe der Summenreaktionsgleichung in Formel 5.1 beschrieben werden. Die zugehörigen Materialkennblätter sind in Kapitel 11.1 hinterlegt. Über die Grenzen und Unschärfen des hier gewählten Modellierungsansatzes wird in Kapitel 5.6 berichtet.

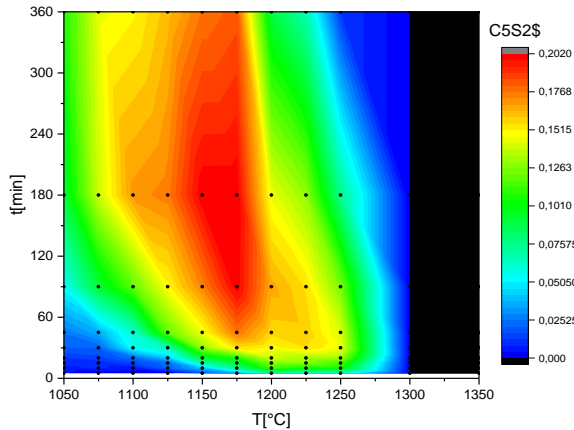
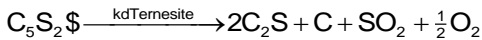
#### Formel 5.1 – Reaktionsgleichung Ternesit-Bildung



Pro Mol Formelumsatz werden zur Bildung von einem Mol Ternesit zwei Mol Belit und ein Mol Calciumsulfat-Anhydrit verbraucht. Die direkte Reaktion von drei Teilen Edukt zu einem Teil Produkt stellt eine Reaktion dritter Ordnung dar, welche ihrerseits hochgradig unwahrscheinlich ist. Eine weitere, detailliertere Unterteilung in Elementargleichungen wurde nicht gewählt, da weder ein  $\text{C}_4\text{S}_2$  noch ein  $\text{C}_3\text{S}_2$  bekannte kristalline Phasen darstellen.

Die thermische Zersetzung von Ternesit kann gemäß Formel 5.2 beschrieben werden.

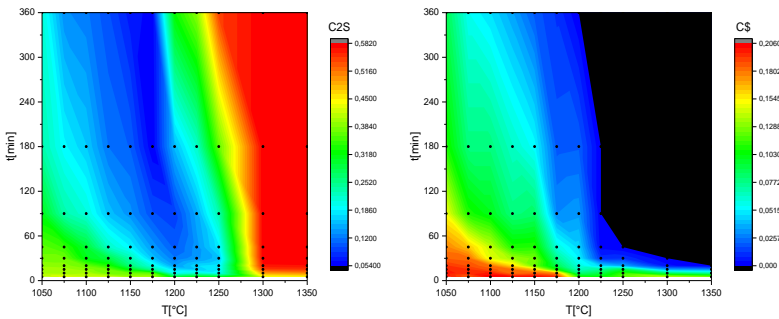
### Formel 5.2 – Reaktionsgleichung Ternesit-Zersetzung



**Abbildung 5.4 – Phasenbild Ternesit im Materialsystem EB**

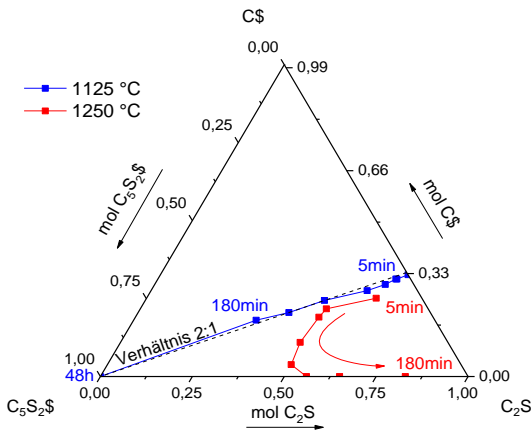
In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse der XRD-Messungen nach Rietveld-Quantifizierung aufgeführt. Die gewählte quasi-2D-Darstellungsform zeigt auf der Ordinate die Sinterdauer (quasiisotherm) und auf der Abszisse die Temperatur. In der Farbskala ist der Phasengehalt aufgeführt. Rote Bereiche entsprechen hohen, blaue und schwarze niedrigen Gehalten. Insgesamt 99 Experimenten wurden 11 Temperaturstufen durchfahren.

Korrespondierend hierzu sind in Abbildung 5.5 die Analysenergebnisse der Ausgangsmaterialien Belit und Anhydrit dargestellt.



**Abbildung 5.5 – Phasenbild Belit und Anhydrit im Materialsystem EB**

In Abbildung 5.6 ist das Quasi-Dreistoffsystem  $C_5S_2$ - $C$ - $C_2S$  der festen Phasen gezeigt, welches in molarer Skalierung den zeitlichen Reaktionsverlauf einer Mischung Dicalciumsilikat mit  $CaSO_4$  (Verhältnis 2:1) zeigt.



**Abbildung 5.6 – Ternäres Diagramm EB**

Die blauen Symbole entsprechen einer Temperatur von 1125 °C, die roten einer von 1250 °C. Eingezeichnet sind auch die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Gleichgewichtszusammensetzung aus Abbildung 5.3. Bei einer Temperatur von 1125 °C verläuft die Reaktion entlang der Verhältnisl原因e 2:1. Die stabile Phase dieser Temperatur ist Ternesit. Wird das gleiche Experiment bei einer höheren Temperatur, z.B. 1250 °C, durchgeführt, so zeigt sich der

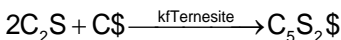
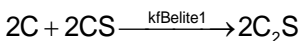
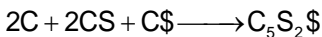


mit roten Symbolen skizzierte Verlauf. Die Messwerte für kurze Sinterdauern sind im Vergleich zu der niedrigeren Temperaturstufe in die Produkt-/Ternesit-Ecke verschoben. Sämtliche Messwerte weisen jedoch mit zunehmender Sinterdauer eine drastische Abnahme im Calciumsulfatgehalt auf. Ab 45 Minuten (sechster Punkt in der Reihe) ist sämtliches Calciumsulfat verbraucht bzw. zersetzt. Bei weiterer Sinterung läuft die Reaktion in die Belit-Ecke. Diese Versuche wurden in einem offenen Reaktionsgefäß durchgeführt, wodurch sich entstandenes  $\text{SO}_2$ -Gas mit der Ofengasatmosphäre vermischen und ausgetragen werden konnte. Eine Rückreaktion von Formel 5.1, entsprechend wieder ansteigenden Gehalten von  $\text{CaSO}_4$  wurde bei keinem Versuch beobachtet.

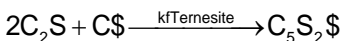
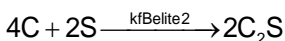
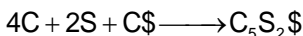
In weiteren Versuchen wurde die Ternesit-Bildung aus den Material-Systemen  $\text{CaSiO}_3$ -CaO sowie  $\text{SiO}_2$ -2CaO untersucht. Die Einwaage wurde jeweils erneut so gewählt, dass bei vollständiger Umwandlung und ohne Verflüchtigung von  $\text{SO}_2$  quantitativ Ternesit gebildet werden konnte. Die präparativen Methoden wurden unverändert belassen.

Die Versuche lassen sich mit den Summenreaktionsgleichungen in Formel 5.3 und Formel 5.4 beschreiben. Der Reaktionsschritt der Ternesit-Bildung war in den untersuchten Systemen ausschließlich auf Grundlage von Belit und Anhydrit zu beobachten.

**Formel 5.3 – Reaktionsgleichung Ternesit-Bildung – System CS+C**



**Formel 5.4 – Reaktionsgleichung Ternesit-Bildung – System 2C+S**



### 5.2.1.1 Modellierung

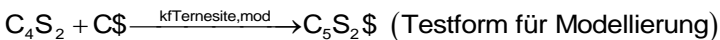
Die Bildung von Ternesit verläuft in zwei der experimentell untersuchten Systeme über die Bildung des Zwischenprodukts ( $C_2S$ ). Bei den höheren Temperaturstufen tritt neben den beiden Bildungsreaktionen (Bildung  $C_2S$ , Bildung  $C_5S_2$ ) mit der Zersetzung von Ternesit eine Reaktion auf, welche in Konkurrenz zur Ternesit-Bildung steht.

Über grundsätzliche Ansätze der Modellierung isothermer Prozesse wurde in den Kapiteln 2.3.3.1 und 2.3.3.2 berichtet. Da die Systeme stets einander folgende bzw. einander entgegenstehende Teilreaktionen beinhalten, konnten die modellgestützten Methoden mit einer globalen Umsatzvariablen nicht angewandt werden.

Bei der Beschreibung wurde daher auf Differentialgleichungen zurückgegriffen, welche aus den Summenreaktionsgleichungen abgeleitet wurden.

Zu Überprüfungszwecken wurde eine Reduktion auf Reaktionen niedrigerer Ordnung erprobt, für die Beweggründe siehe Kapitel 2.3.3.2 und 5.2.1. Die Bildung von Ternesit aus zwei Teilen  $C_2S$  und einem Teil  $C\$$  stellt eine Reaktion dritter Ordnung dar (drei Teile Edukt). Da es sich bei zwei der Edukteile um das identische Material handelt, wurde eine Umrechnung gemäß Formel 5.5 überprüft.

#### Formel 5.5 – Modifizierte Reaktionsgleichung zur Ternesit-Bildung



Obschon ein  $C_4S_2$  experimentell nicht messbar gewesen ist, könnte mit dieser Gleichung die Ordnung der Reaktion von drei auf zwei reduziert werden. Bei diesen Modellierungen erfolgte keine signifikant veränderte Beschreibung der experimentellen Daten. Als Signifikanzkriterium wurde die Übereinstimmung von Modellierung und Messwerten genutzt. Gleichwohl wurden bei der Zersetzung weitere Möglichkeiten untersucht. So brachte beispielsweise die reine Rückreaktion von Formel 5.1 in Verknüpfung mit einer

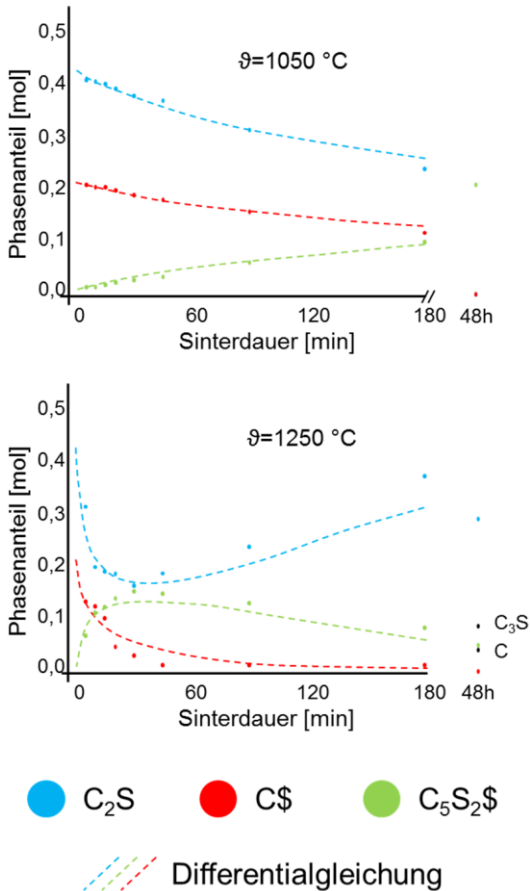
thermischen Calciumsulfat-Anhydrit-Zersetzung keinen verbesserten Beschreibungserfolg.

Insbesondere das Auflösungsvermögen der Methodik sowie die Anzahl der Messpunkte im Bereich relevanter, d.h. langer Sinterdauern waren als Hindernisse zu betrachten. Es zeigt sich, dass die Sensitivität des Fit-Algorithmus' gegenüber Schwankungen bei langen Sinterdauern besonders stark ausgeprägt ist. An anderer Stelle werden die Einflussfaktoren unter besonderer Berücksichtigung auf die vorliegenden Materialsysteme diskutiert, siehe Kapitel 5.6.

Grundsätzlich erfolgt die Modellierung in Mathematica über einzelne gewöhnliche Differentialgleichungen für jede beteiligte Phase, siehe Formel 2.16. Es handelt sich um einen „best-fit“-Ansatz, mit gleicher Gewichtung aller Materialbestandteile. Da ausschließlich Konzentrationen von Feststoffbestandteilen als empirische Messwerte zur Verfügung standen, ergab sich ein Gleichungssystem bestehend aus drei Differentialgleichungen (jeweils eine für  $C_2S$ ,  $C_3S$  sowie  $C_4S$ ) und drei Anfangsbedingungen (Phasenanteile vor der Sinterung bei  $t=0$ ). Die Anfangsbedingungen wurden als Fitparameter ebenfalls berechnet, schwankten jedoch in einem nur geringen Bereich um die aus der Einwaage berechnete Zusammensetzung. Die Abweichungen betrugen meist unter drei %-Punkten.

Die Bildungsreaktion wurde anhand der niedrigsten sechs Temperaturstufen (1050 °C bis 1175 °C) beschrieben. Bei höheren Temperaturen (>1200 °C) war eine Produkt(Ternesit)-Zersetzung zu verzeichnen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildungsreaktion (Formel 5.1) wurde aus den zuvor berechneten Arrhenius-Parametern extrapoliert. Dies führt zur Verbesserung der Modellierung, da ausschließlich die Zersetzungsreaktion (gemäß Formel 5.2) parametrisiert wurde.

In Abbildung 5.7 sind beispielhaft die Verläufe bei den Temperaturen 1050 °C (oben) und 1250 °C (unten) dargestellt.

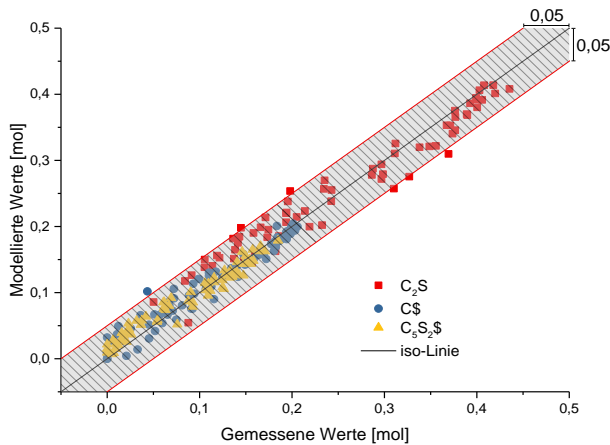


**Abbildung 5.7 – Modellierung des Reaktionsverlaufs,  
oben 1050 °C, unten 1250 °C**

Die linke Abbildung zeigt Messwerte, welche mit nur einem Gleichungssatz (nur Bildungsreaktion gemäß Formel 5.1) beschrieben wurden. Die zweite Abbildung (rechts) wurde mit einem Reaktionsnetzwerk, bestehend aus Formel 5.1 und Formel 5.2, beschrieben. Ergänzend sind die Werte für eine 48-stündige Sinterdauer ergänzt. Bei einer Temperatur von 1050 °C wurde annähernd vollständige Umsetzung des Rohmehls zu Ternesit ( $C_5S_2\$$ ) erzielt. Dies stimmt mit dem Trend überein, dass die beiden

Edukte abnehmend und das Produkt ansteigende Gehalte aufweisen. Bei einer Sintertemperatur von 1250 °C kommen ergänzend zu den drei Phasen, welche auch in der Modellierung berücksichtigt wurden, ungebundenes CaO (Markierung C „Freikalk“) sowie Tricalciumsilikat (Markierung  $C_3S$  „Alit“) hinzu. Diese Phasen sind die Folge der Zersetzungsreaktion, welche in Abbildung 2.4 dargelegt ist. Bei den kurzen mit der Modellierung beschriebenen Sinterdauern wurden diese Zersetzungsprodukte in der Röntgenbeugungsanalyse nicht gemessen.

Es ist ein Trend zu größeren Abweichungen zwischen Experiment und beschreibender Modellierung zu verzeichnen, sobald das Materialsystem eine steigende Komplexität, mehrere einander nachfolgende bzw. entgegenstehende Teilreaktionen, aufweist. In Abbildung 5.8 findet sich eine Gegenüberstellung von berechneten und gemessenen Werten.



**Abbildung 5.8 – Vergleich von gemessenen und modellierten Phasenanteilen**

In dieser Abbildung sind die Datensätze aller Experimente sowie die jeweils dazugehörigen berechneten Werte im System  $2C_2S-C\$$  aufgeführt. Farblich kodiert sind die einzelnen Klinkerphasen gezeichnet. Die Punkte ergeben sich daraus, dass für jede Brennstufe (entsprechend ein Wertepaar bestehend aus Temperatur

und Sinterdauer) den gemessenen Werten die modellierten Werte gegenübergestellt wurden. Die überwiegende Mehrzahl der Punkte liegt innerhalb der schraffierten Fläche (entsprechend  $\pm 0,05$  mol). Die Position der Werte zeigt, dass die Abweichungen nur gering sind. Dies legt den Schluss nahe, dass die Beschreibung der experimentellen Datensätze mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der Gleichungen Formel 5.1 und Formel 5.2 trotz der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Einschränkungen erfolgreich verlaufen ist.

Die Berechnungen wurden auf Grundlage der vorhandenen Datenbasis durchgeführt. Eine weitere Differenzierung in den Bereich des Nichtmessbaren und Nichtgemessenen, wodurch fiktiv-theoretische Zwischenprodukte Rechnungsbestandteil würden, wurde nicht durchgeführt.

Die Modellierung der Versuche, basierend auf dem Monocalciumsilikat sowie auf Siliciumdioxid, machten die Ergänzung um weitere Gleichungen für die Belit-Bildung gemäß Formel 5.3 und Formel 5.4 notwendig. Grundlegend waren erneut die Summenreaktionsgleichungen. Die Bildung von  $C_2S$  kann, abhängig vom Rohmaterial, sowohl aus Wollastonit und  $CaO$  sowie aus  $SiO_2$  und  $CaO$  erfolgen. Eine direkte Reaktion der Ausgangsstoffe zu Ternesit ohne intermediäre  $C_2S$ -Bildung lässt sich auf Grundlage der empirischen Datenbasis nicht bestätigen. Die in Mathematica gelösten Gleichungen sind in Kapitel 11.4.1 aufgeführt. In Tabelle 5.1 sind die Arrhenius-Parameter *Präexponentieller Faktor*  $\ln k_0$  sowie *Aktivierungsenergie*  $\Delta E_{akt}$  aufgeführt. Die Berechnung erfolgte gemäß Formel 2.12.

Tabelle 5.1 – Arrhenius-Parameter

Material-system	Bildung C <sub>2</sub> S		Bildung C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$		Zersetzung C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$	
	$\Delta E_{Akt}$	$\ln k_0$	$\Delta E_{Akt}$	$\ln k_0$	$\Delta E_{Akt}$	$\ln k_0$
2C <sub>2</sub> S+C\$			352,8	28,4	688,8	49,5
2CS+2C+C\$	178,7	13,0	315,4	25,1	679,0	48,8
4C+2S+C\$	112,6	8,2	328,1	26,1	650,5	46,0
Mittelwert			332,1	26,5	682,8	48,1

In Abbildung 5.9 sind die Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aufgeführt.

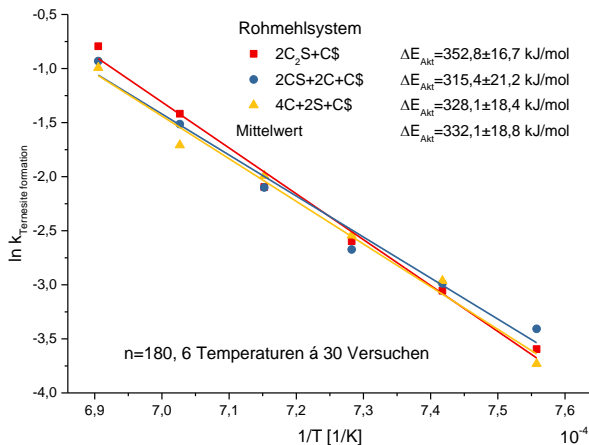
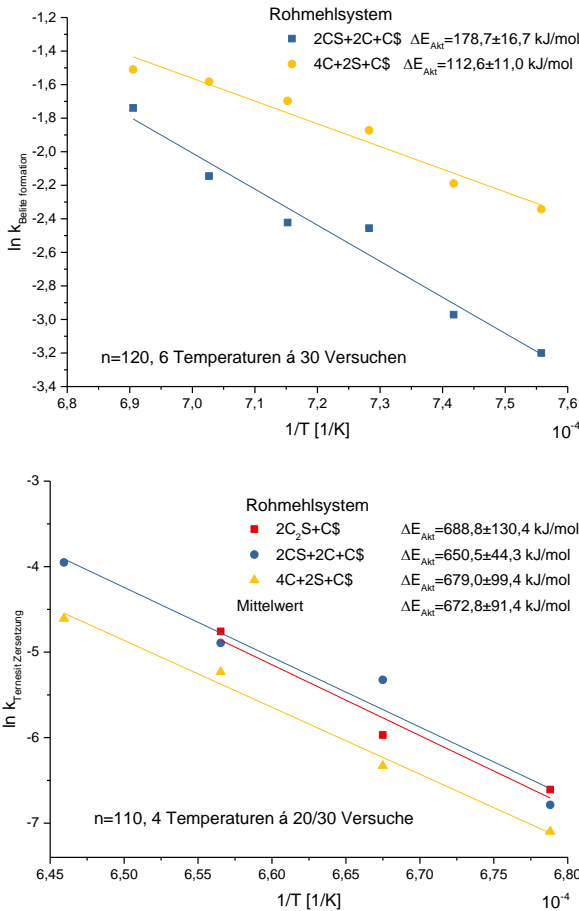


Abbildung 5.9 – Temperaturabhängigkeit der Ternesit-Bildung

Die drei unabhängig voneinander durchgeführten Messreihen ergeben thermokinetische Parameter gleicher Größenordnung. Dies bedeutet, dass die Bildungsreaktion in den drei betrachteten Systemen eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit aufweist.



**Abbildung 5.10 – Temperaturabhängigkeit weiterer Reaktionen**

Auch für die übrigen Reaktionen in den betrachteten Systemen zeigen sich Arrhenius-typische Temperaturabhängigkeiten. Die Bildungsreaktionen des Zwischenprodukts Belit weisen aufgrund der Überlagerung von drei Reaktionen, zwei davon Belit generierenden, eine Belit verbrauchende, verhältnismäßig große Unschärfen auf. Belit kann zum einen aus den Edukten entstehen, zum anderen als Produkt bei der Ternesit-Zersetzung auftreten. Demgegenüber tritt die Ternesit-Bildung als Belit-Verbraucher auf.



Die Ternesit-Zersetzung weist ebenfalls eine Arrhenius-typische Temperaturabhängigkeit auf. Bei den drei Modellsystemen wurde eine vergleichbare Aktivierungsenergie von gemittelt  $682,8 \pm 91,4$  kJ/mol ermittelt, vgl. Abbildung 5.10.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Beschreibung mit Hilfe der gewählten Bruttoreaktionsgleichungen im gewählten Temperaturbereich statthaft ist und die experimentellen Gegebenheiten nachbildet. Individuelle Abweichungen einzelner berechneter Werte von der experimentellen Datenbasis können eine Vielzahl von Ursachen haben, vgl. auch Kapitel 5.6.

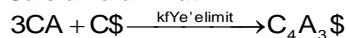
### 5.2.2 Ye'elimit Bildung

Die Bildung von Ye'elimit wurde betrachtet sowohl ausgehend von Monocalciumaluminat, CA, als auch von den Oxiden. In Kapitel 5.3 wird darüber hinaus das Verhalten eines eisenhaltigen Rohmehls untersucht. Die Herauslösung aus diesem Kapitel beruht darauf, dass eine Modellbildung bei diesem speziellen System nicht erfolgreich war. Ursächlich sind die zu komplexen Wechselbeziehungen zwischen  $C_4AF/C_2F$  auf der einen und den Calcium(-sulfo)-Aluminat-Mischkristallen auf der anderen Seite. Für eine Implementierung in ein Mathematica Programm fehlt schlicht die Kenntnis über die Systematik des Einbauverhaltens.

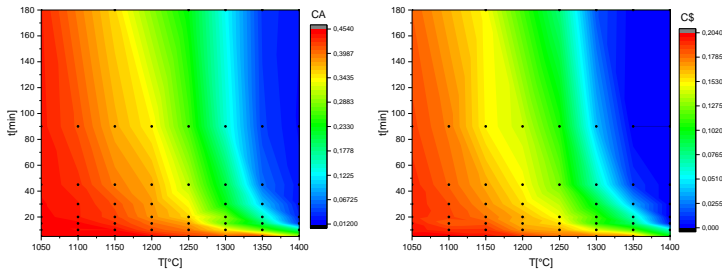
Das grundlegende Materialsystem basiert aus einer Mischung von Monocalciumaluminat und Calciumsulfat-Anhydrit.

Es wurden neun Temperaturen zwischen 1050 und 1450 °C untersucht. Bei der auf Monocalciumaluminat basierenden Bildung gemäß Formel 5.6 reagieren drei Teile Calciumaluminat mit einem Teil Calciumsulfat zu einem Teil Calciumsulfoaluminat, Ye'elimit. Analog zu Kapitel 5.2.1 wird erneut mit der Summenreaktionsgleichung gearbeitet.

#### Formel 5.6 – Reaktionsgleichung Ye'elimit-Bildung aus Calciumaluminat



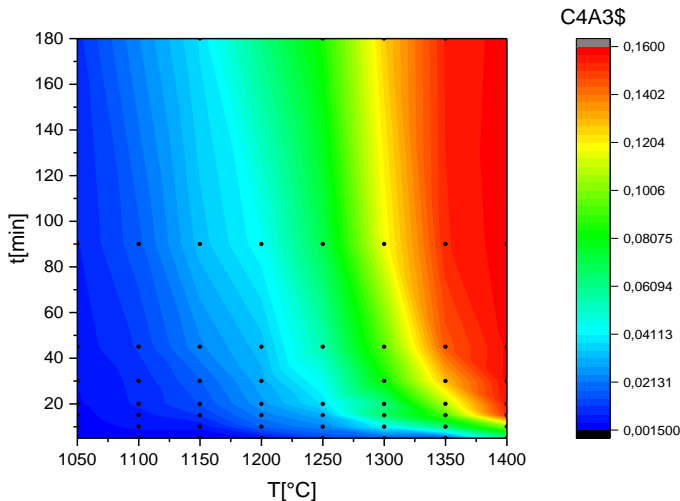
Der Phasenbestand der Edukte Monocalciumaluminat und Calciumsulfat-Anhydrit änderte sich, wie in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Falschfarbendarstellung erlaubt eine quasi-2-dimensionale Darstellung. Rote Bereiche entsprechen hohen Gehalten der Phase, während blaue und schwarze Bereiche geringen Gehalten entsprechen. Die beiden Edukte zeigen einen vergleichbaren abnehmenden Trend, welcher sich bei steigenden Temperaturen verstärkt.



**Abbildung 5.11 – Phasenbestand der Edukte bei Ye'elimit-Bildung**

Durch die sorgsame Präparation des Calciumaluminats, bei welcher auf äußerst niedrige Fremdphasengehalte geachtet wurde, konnte das Modellierungs-Eduktfeld auf drei Reaktanden reduziert werden. Die Anteile der drei Phasen wurden für die Berechnung auf 100 Masse-% normiert.

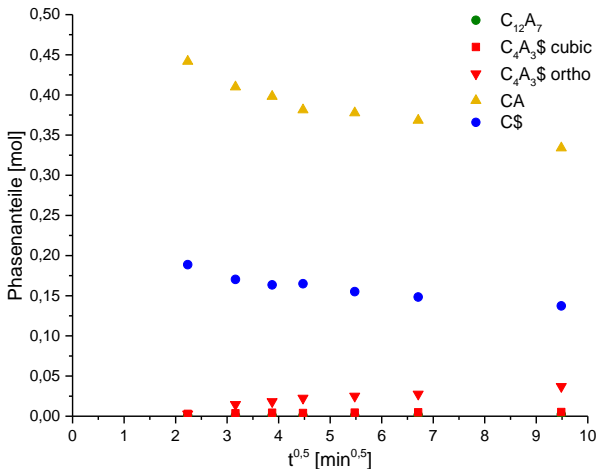
In Abbildung 5.12 ist der korrespondierende Phasenbestand von Ye'elimit, der Zielphase in dem Versuchsaufbau, zu sehen. Bei allen Versuchen wurden Ye'elimit-Gehalte gefunden. Bei Temperaturen unterhalb von 1200 °C sind die Umsatzgrade jedoch sehr gering.



**Abbildung 5.12 – Phasenbestand von Ye'elimite bei der Bildung**

Das untergeordnete Phasenbildungsverhalten von CA aus den Oxiden konnte, basierend auf den Erfahrungen der Versuche mit dem Monocalciumaluminat, bei niedrigen Temperaturen studiert werden. Bei den niedrigen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit gemäß Formel 5.6 gering, was in nur langsamer Umsetzung von CA zu Ye'elimite resultiert. Das Phasenbild spiegelt demnach gut die Reaktionen von  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wieder. Beobachtet werden konnte, dass neben CA, der stöchiometrischen Eduktphase, in geringer Ausprägung auch schwankende Gehalte von  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  und  $\text{CA}_2$  in der Röntgenanalytik gemessen wurden.

In Abbildung 5.13 ist beispielhaft der Phasenbestand aufgeführt, welcher nach der Sinterung eines Rohmehls bestehend aus drei Teilen CA und einem Teil C\$ bei einer Temperatur von 1200 °C gemessen wurde.



**Abbildung 5.13 – Sinterung von Rohmehl 3CA+C\$,  $\vartheta=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Die Abszisse ist im Wurzel(t)-Maßstab ausgeführt und zeigt Sinterdauern zwischen 5 und 90 Minuten. Neben den beiden Edukten CA und C\$ (gelb und blau) ist das Edukt Ye'elim in den Modifikationen kubisch und orthorhombisch (rot) aufgeführt. In dieser Serie wurde ein Mayenit-( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ )-Gehalt von <1 Masse-% nach Rietveld, grüne Symbole, gemessen.

Dies lässt auf lokale Inhomogenitäten bei der Rohmehlzubereitung schließen. Die Summe der übrigen Calciumaluminat neben dem Monocalciumaluminat betrug jedoch stets unter 10 Masse-%.

### 5.2.2.1 Modellierung

Für die Beschreibung der Reaktionsverläufe wurden drei Reaktionsgleichungen zur Beschreibung verwendet. Hierbei wurden die Summenreaktionsgleichungen Formel 5.6, Formel 5.7 sowie Formel 5.8 verwendet.

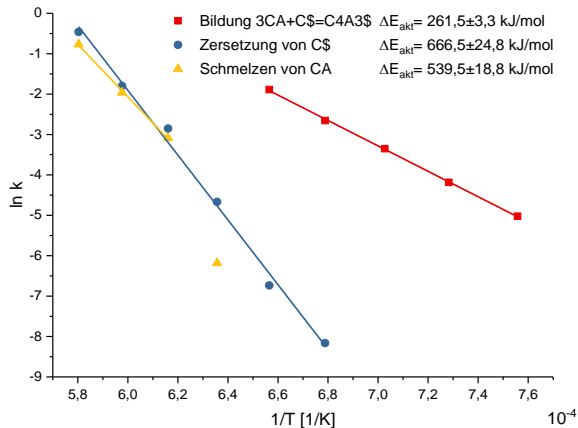
#### Formel 5.7 – Reaktionsgleichung Zersetzung von C\$



#### Formel 5.8 – Reaktionsgleichung Schmelzen von CA



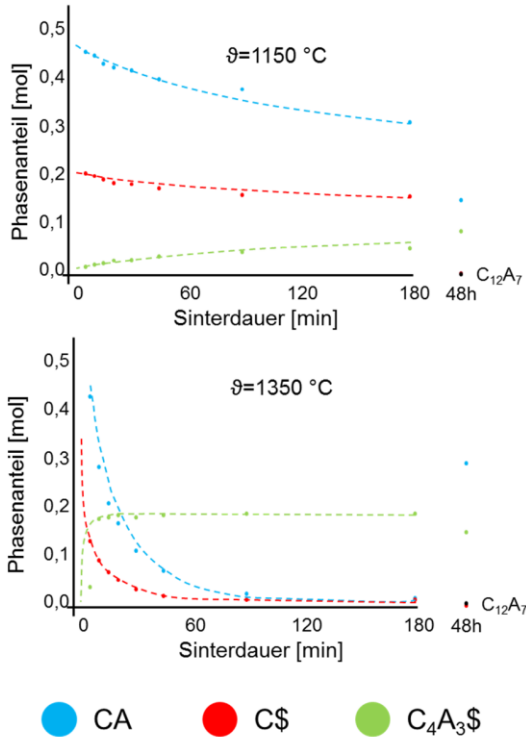
In Abbildung 5.14 sind die Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aufgeführt. Aus der Auftragung im Arrhenius-Schema wurden die Aktivierungsenergien der einzelnen Teilprozesse berechnet.



**Abbildung 5.14 – Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Rohmehl 3CA+C**

Die Terme, welche das Schmelzen von CA sowie die thermische Zersetzung von Anhydrit beschreiben, entfalten ihre Wirkung erst bei hohen Temperaturen. Weiterhin stehen für eine Modellierung nur äußerst wenige relevante Messpunkte zur Verfügung. Das Vorhandensein glasiger, röntgenamorpher Bestandteile ist eine Fehlerursache bei der Röntgendiffraktometrie, da diese nur kristalline Phasen auswerten und messen kann. Das Schmelzen von Calciumaluminaten ist literaturbekannt und erfolgt ab spätestens 1400 °C.

Für die Evaluation der Reaktionskonstanten, welche die Zersetzung von Anhydrit und das Schmelzen von CA beschreiben, wurde der Verlauf der Bildung (Formel 5.6) zu höheren Temperaturen extrapoliert.

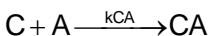


Differentialgleichung

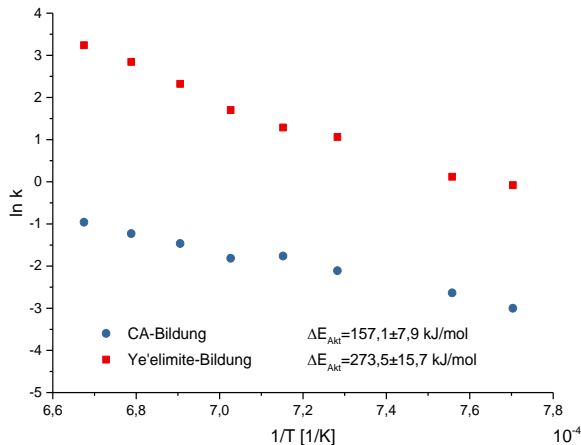
**Abbildung 5.15 – Modellierung des Reaktionsverlaufs,  
oben 1150 °C, unten 1350 °C**

Es wurde weiterhin das Phasenbildungsverhalten basierend auf den Oxiden  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modelliert. Hierfür wurde ein zweistufiges Reaktionsnetzwerk, bestehend aus der CA-Bildung, Formel 5.9, und der nachgelagerten Reaktion von CA mit C\$ zu Ye'elimit, Formel 5.6, aufgestellt.

#### Formel 5.9 – Bildung von Monocalciumaluminat



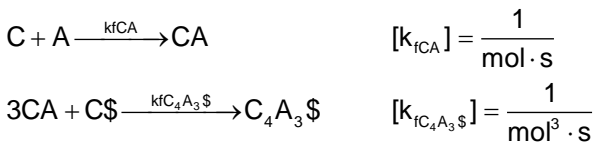
In Abbildung 5.16 sind die Temperaturabhängigkeiten berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aufgeführt. Hierfür wurden in Mathematica Fits bestimmt.



**Abbildung 5.16 - Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Rohmehl 3C+3A+C\$**

Die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  ist von der betrachteten Reaktionsgleichung abhängig, vgl. Formel 5.10.

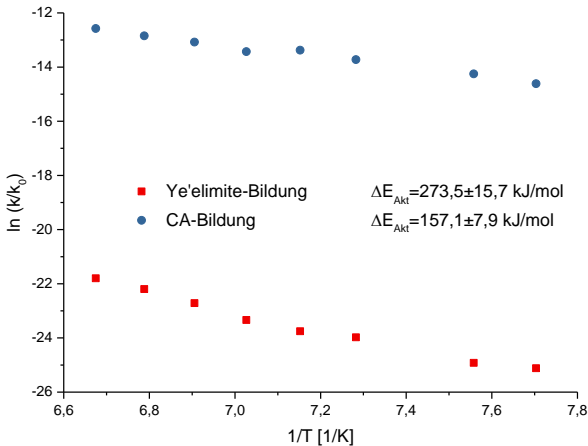
#### Formel 5.10 – Einheit der Geschwindigkeitskonstanten



Ein visueller Vergleich kann bei Auftragung in der modifizierten Arrhenius-Darstellung erfolgen. Hierfür gelte Formel 5.11. Die zugehörigen  $k_0$  entsprechen dem Ordinatenabschnitt in Abbildung 5.16.

#### Formel 5.11 – Modifizierte Arrhenius-Gleichung

$$\ln\left(\frac{k}{k_0}\right) = \ln k - \ln k_0 = -\frac{\Delta E_{\text{Akt}}}{R} \frac{1}{T}$$



**Abbildung 5.17 – Temperaturabhängigkeit der modifizierten Geschwindigkeitskonstanten, Rohmehl 3C+3A+C\$**

In Abbildung 5.17 ist das zuvor dargelegte Beispiel in der modifizierten Arrhenius-Auftragung nach Formel 5.11 dargestellt. Die Steigung des Verlaufs ist unverändert, weshalb die identischen Werte für Aktivierungsenergie ermittelt werden können. Der visuelle Eindruck, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Monocalciumaluminatbildung höher ist, als die nachgelagerte Reaktion der Ye'elimit-Bildung, deckt sich mit den experimentellen Messungen.

Die Bildungsreaktion von CA aus CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eilt der CA verbrauchenden Ye'elimit-Bildung stets voraus, deshalb war zu allen Sinterdauern und bei allen Temperaturen unreaktiertes CA vorhanden. Aufgrund der Homogenität des Rohmehls herrschte demnach bei keinem Versuch ein Mangel am Zwischenprodukt CA, wodurch in limitierender Weise auf die Bildung von Ye'elimit Einfluss genommen worden wäre.

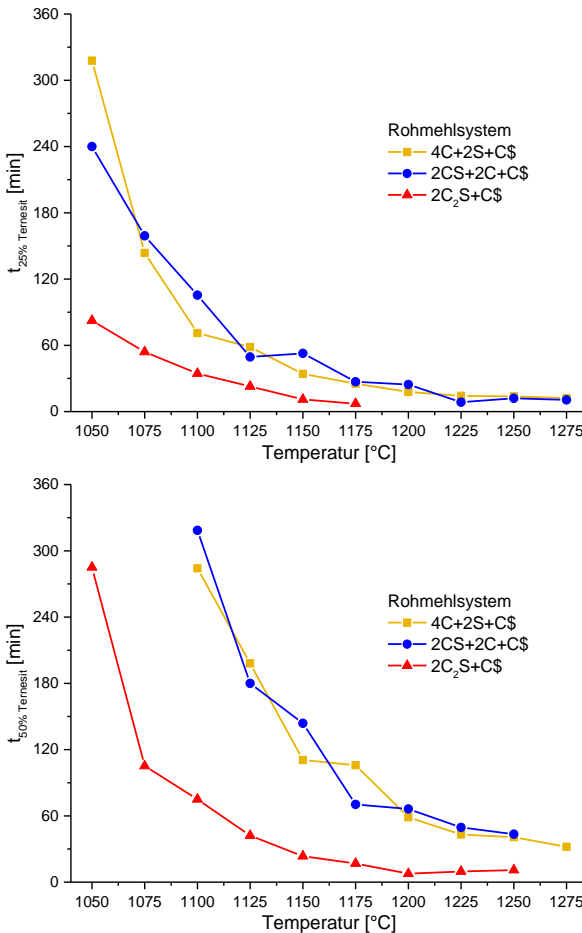
Bei der Gegenüberstellung der beiden Versuchsserien zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie für die Bildung von einem Mol Ye'elimit aus drei Mol CA und einem Mol C\$ gemittelt bei  $\Delta E_{\text{Akt}} = 267,5 \pm 9,5 \text{ kJ/mol}$  liegt.



### 5.2.3 Zusammenfassung Phasenbildung

Die Bildung der sulfatischen Klinkerphasen findet bei Temperaturen  $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  statt. Bei geringeren Temperaturen ist die Phasenbildungsrate zu gering, um in der begrenzten Verweildauer, welche beispielsweise im technischen Brennprozess im Drehrohrföfen vorliegt, einen vollständigen Edukt-Umsatz zu erzielen.

Die Ternesit-Phasenbildung wurde basierend auf drei Rohmehlen der Mischungen  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-CaSiO}_3$  und  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  studiert. In einem Temperaturbereich zwischen  $1050$  und  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Phasenbildung bei Sinterdauern zwischen  $5$  und  $360$  Minuten quasiisotherm untersucht. In Abbildung 5.18 sind die Sinterdauern notiert, welche für einen Umsatz der Rohmehle zu  $25\%$  (links) bzw.  $50\%$  (rechts) Ternesit, verstrichen sind. Markierungen bei niedrigen Sinterdauern sind gleichbedeutend mit höherer absoluter Ternesit-Bildungsgeschwindigkeit. Es zeigt sich, dass das Rohmehl, welches auf  $\text{C}_2\text{S}$  als Edukt basiert (rote Symbole), gegenüber den Rohmehlen, bei denen zunächst die  $\text{C}_2\text{S}$ -Bildung erfolgt (blaue und gelbe Symbole), begünstigt ist.



**Abbildung 5.18 – Sinterdauer für identischen Umsatz**

Der Temperaturbereich der höchsten Rohmehlumsetzung zu Ternesit beläuft sich auf ein Temperaturfenster zwischen 1100 und 1200 °C. Bei höheren Temperaturen wird der gebildete Phasenanteil Ternesit durch die Zersetzungsreaktion begrenzt. Letztere dominiert bei den weiteren Temperaturen bis 1300 °C. Bei Temperaturen >1300 °C ist zu keinem Zeitpunkt Ternesit stabiles Reaktionsprodukt.

Die Ternesit-Bildung erfolgte stets über das Zwischenprodukt  $C_2S$ . Die Rohmehle auf Basis von  $C+CS$  bzw.  $2C+S$  wurden vor der Sinterung in einem Vakuumofen bei einer Temperatur von  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorentsäuert, wodurch ein sehr schwacher Weichbrand erzeugt wurde.

Die modellierende Beschreibung der Kinetik erfolgte auf Basis der experimentellen Werte über die Bruttoreaktionsgleichungen. Die Reaktionskoeffizienten als Parameter der Differentialgleichungen wurden für jede Temperatur spezifisch mit Hilfe eines Mathematica-Fit-Programms ermittelt. Die Evaluation der Temperaturabhängigkeit ergab, dass die mittlere Aktivierungsenergie für die Ternesit-Bildung  $\Delta E_{\text{Akt}} = 332,1 \pm 26,5\text{ kJ/mol}$  beträgt. Innerhalb des Probenfeldes erfolgt eine leichte Differenzierung in die drei Materialsysteme:  $\Delta E_{\text{Akt},C+CS} < \Delta E_{\text{Akt},C+S} < \Delta E_{\text{Akt},C_2S}$ . Hierin wirken auch präparative Faktoren, wie beispielsweise Korngröße und Packungsdichte, hinein.

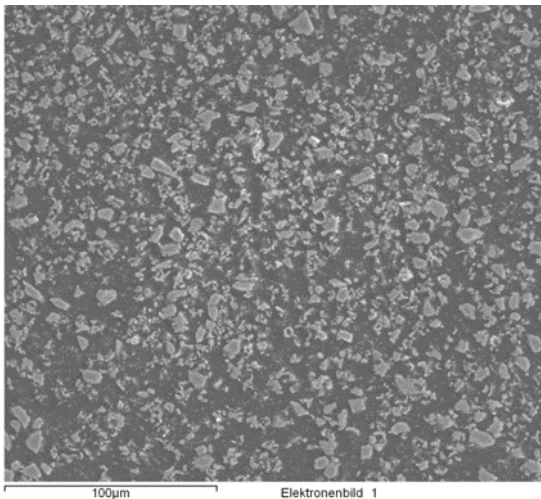
Die Betrachtung der Aktivierungsenergie für den Prozessschritt der  $C_2S$ -Bildung zeigt deutlich, dass die Aktivierungsenergie für das System  $\text{CaO-SiO}_2$  um circa 40 % geringer ist als für das System  $\text{CaO-CaSiO}_3$ . Damit kann konstatiert werden, dass die Verfügbarkeit von hochreaktivem  $\text{CaO}$  einen stärkeren Einfluss hat als der Aufschlussgrad von Siliciumdioxid, etwa in Form des Kettensilikats Wollastonit.

Die Bildung von Ye'elimite erfolgte in den Experimenten stets über das Zwischenprodukt Monocalciumaluminat, CA. Die Phasenbildung wurde in einem Temperaturbereich zwischen  $1050$  und  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei Sinterdauern zwischen 5 und 180 Minuten untersucht. Zu allen Zeitpunkten wurde Ye'elimite in den beiden Modifikationen, kubisch und orthorhombisch, gemessen. Mit steigender Temperatur konnte eine Beschleunigung der Ye'elimite-Bildung festgestellt werden. Oberhalb einer Temperatur von  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde bei quasi-isothermen Sinterdauern  $>30$  Minuten jeweils eine annähernd vollständige Umsetzung beobachtet. Die quantitative Zersetzung konnte im Rahmen dieser Serien nicht evaluiert werden. Die Bildung von

Ye'elimit auf Basis von Monocalciumsilikat ist in den beiden experimentellen Serien mit einer Aktivierungsenergie von  $\Delta E_{\text{Akt}} = 267,5 \pm 9,5 \text{ kJ/mol}$  verknüpft.

### 5.3 Eiseneinlagerung in die Ye'elimit-Struktur

Die Mischkristallbildung der Klinkerphasen, vor allem bei  $\text{C}_4\text{A}_{33}\text{ss}$  sowie  $\text{CA}_{\text{ss}}$ , wurde mittels EDX-Messungen am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Untersuchungsgegenstand waren Anschliffe, welche mit einer Ausschnittsbreite von  $256 \mu\text{m}$ , vergleiche Abbildung 5.19, untersucht wurden. Eingebettet in Epoxidharz wurden homogenisierte Pulverproben. Präparativ hat die Verwendung von Anschliffen gegenüber Streupräparaten den Vorteil, dass die gewonnene Messinformation statistisch aus dem gesamten Pulverkörper stammt, nicht nur aus oberflächennahen Bereichen.



**Abbildung 5.19 – REM-Aufnahme von Fe-reichen Klinker**

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, die chemische Zusammensetzung von Monocalciumaluminat- sowie Ye'elimit-Mischkristallen mit EDX-Messungen zu quantifizieren. Ein Schwerpunkt lag darin, herauszufinden, wie sich Temperatur und Sinterdauer auf den Substitutionsgrad auswirken.

Als zweite Methode wurde die Veränderung von Gitterparametern durch die Mischkristallbildung ausgewertet. Bei der Röntgenbeugung wird die Ablenkung der Röntgenstrahlung in einem Kristallgitter als Analysewerkzeug genutzt. Der Winkel der Ablenkung / Beugung wird in der Röntgendiffraktometrie gemessen. Über die Bragggleichung hängen der Netzebenenabstand und der Glanzwinkel zusammen [Eichler 2007].

**Formel 5.12 – Bragggleichung**

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

d: Netzebenenabstand paralleler Gitterebenen

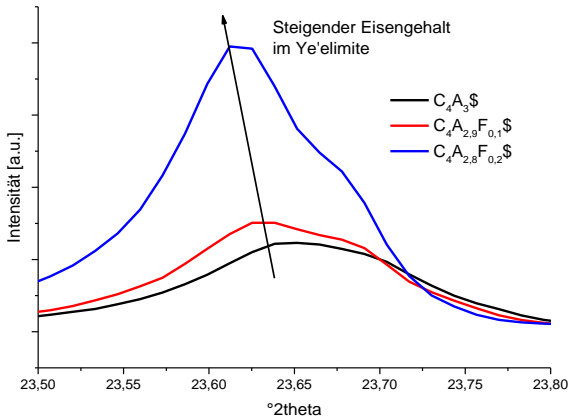
$\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$\theta$ : Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene "Glanzwinkel"

n: Natürliche Zahl, Beugungsordnung

Beim Einbau von Fremdatomen ins Kristallgitter, im vorliegenden Falle Eisen auf Plätze des Aluminiums, wird das Kristallgitter durch die unterschiedlichen Ionenradien verformt. Diese Verformung kann als Verschiebung der Peak-Position in der 2-theta-Darstellung visualisiert werden, vgl. auch [Sipusic 2011].

Den stärksten Reflex, die (121)-Interferenz, zeigt Ye'elimit im Bereich um 23,657 °2 $\theta$ . In Abbildung 5.20 sind die Verläufe von drei Ye'elimit-Proben zu sehen. Hauptaugenmerk sei auf die Verschiebung des Peaks zu kleineren Winkeln gelegt.



**Abbildung 5.20 – Verschiebung des Ye'elimit-Hauptpeaks durch Eiseneinlagerung**

Diese Verschiebung korreliert linear mit den in der Rasterelektronenmikroskopie (mittels EDX) bestimmten Eisengehalten in der Ye'elimit-Struktur. In Abbildung 5.21 sind die Verläufe der Strukturparameter Peaklage und Netzebenenabstand als Funktion des Eisengehalts dargestellt. Die beiden Größen lassen sich über die Bragggleichung ineinander umrechnen.

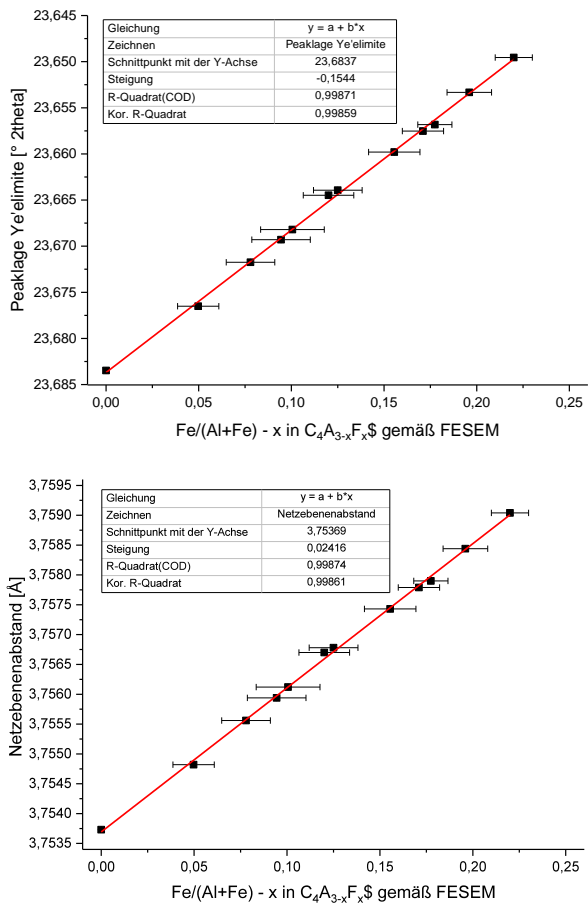
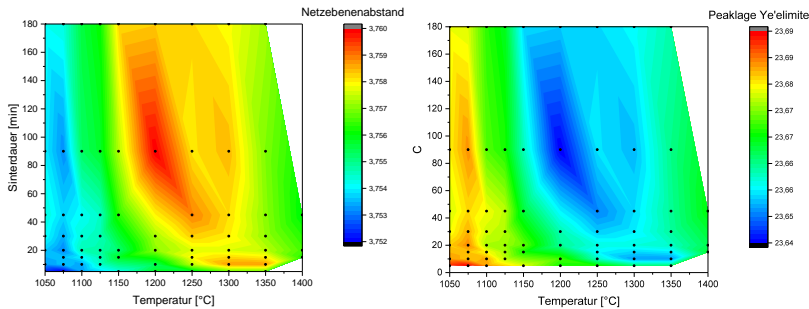


Abbildung 5.21 – Veränderung der Reflexlage im Mischkristall C<sub>4</sub>A<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub>ss

Eine Rohmehlmischung, welche der stöchiometrischen Klinkerzusammensetzung C<sub>4</sub>A<sub>2,75</sub>F<sub>0,25</sub>ss, entspricht, wurde bei mehreren Temperaturen und für verschiedene Sinterdauern quasi-isotherm gebrannt, vgl. 4.1.



**Abbildung 5.22 – Korrelation des Eisengehaltes mit den Gitterparametern**

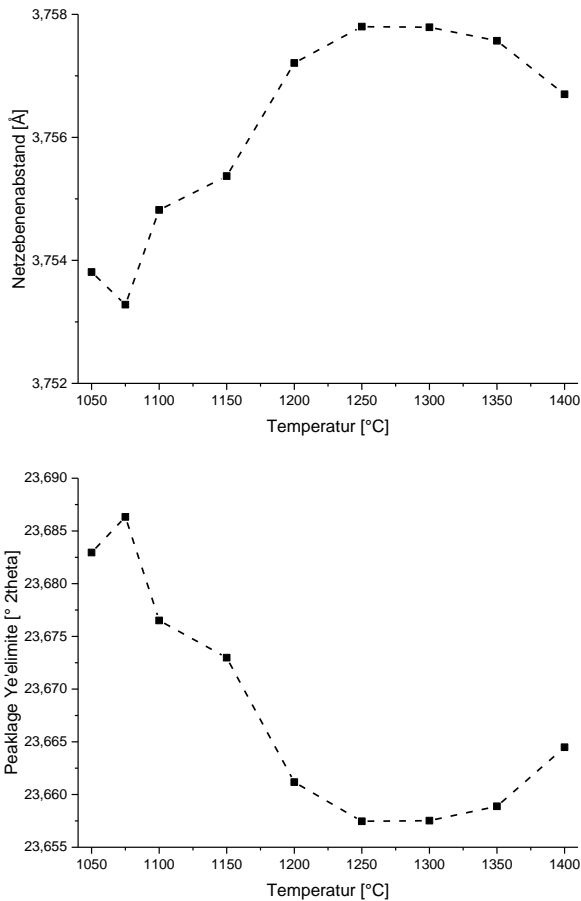
Die Farbskala der quasi-2D-Darstellung zeigt die Netzebenenabstände bzw. die Peaklagen. Hohe Werte im linken Diagrammteil, den Netzebenenabständen, sind rot dargestellt und entsprechen hohen Eiseneinbau-Raten, vgl. Abbildung 5.21. Analog hierzu ist die rechte Darstellung zu interpretieren, welche jedoch für hohe Substitutionsgrade blaue Bereiche, entsprechend geringen Winkeln  $2\theta$ , zeigt. Die visuelle Darstellung zeigt, dass es ein Temperaturfenster hoher Eisengehalte in der Ye'elimit-Struktur gibt. Ebenfalls ist eine Abhängigkeit von der Sinterdauer erkennbar.

Angemerkt sei, dass die Farbdarstellung nicht dem Stabilitätsbereich von Ye'elimit entspricht. Bei allen Messpunkten wurden, wenn auch stark unterschiedliche, Gehalte an Ye'elimit gefunden. In Abhängigkeit von der Sinterdauer und Temperatur lagen des Weiteren die Edukte  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sowie die Phasen  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  und  $\text{CA}$  vor.

Da eine lineare Proportionalität zwischen Netzebenenabstand bzw. Verschiebung der Peakposition und der Eiseneinlagerung besteht, kann aus den in Abbildung 5.22 dargestellten Ergebnissen direkt auf das Substitutionsverhalten geschlossen werden. Auch wenn die Röntgenmessung durchaus messtechnischen Einflüssen unterliegt, so zeigt sich, dass in einem Temperaturbereich zwischen  $1200^\circ\text{C}$  und  $1300^\circ\text{C}$  die höchsten Eiseneinbaugrade in der Ye'elimit-Struktur, gelb und rot dargestellt, erfolgen. In Abbildung 5.23 sind die



Diagramme aus Abbildung 5.22 nach einer quasi-isothermen Sinterdauer von 20 Minuten geschnitten.

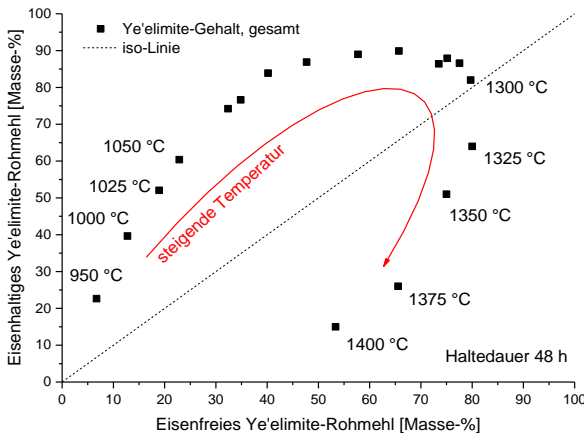


**Abbildung 5.23 – Isochrone Schnitte bei t=20 min**

Die Eiseneinlagerung in die Ye'elimite-Struktur verändert auch das Zersetzungsverhalten, vgl. Formel 2.3. Sobald Eisen im System ist, ist nicht mehr  $C_{12}A_7$  die stabile calciumreiche Phase. Als Zersetzungsprodukt der eisenhaltigen  $C_4A_3F$ -Mischkristalle tritt  $C_4AF$  auf.

Aufgegriffen werden nochmals die Versuche, welche bereits in Kapitel 5.1 vorgestellt wurden. Hierbei wurden Pseudo-Gleichgewichtsuntersuchungen durch Langzeitsinterung mit einer Haltedauer von 48 Stunden durchgeführt. Die Phasengehalte wurden in der Röntgendiffraktometrie gemessen und mittels der Rietveld-Verfeinerung quantifiziert. Die angegebenen Anteile beziehen sich auf die Klinkermasse und sind daher gasfrei gerechnet.

In Abbildung 5.24 ist eine Gegenüberstellung des Ye'elimit-Gehalts im Klinker nach einer Haltedauer von 48 Stunden dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht gleichen Gesamt-Ye'elimitgehalten in beiden Versuchsserien.

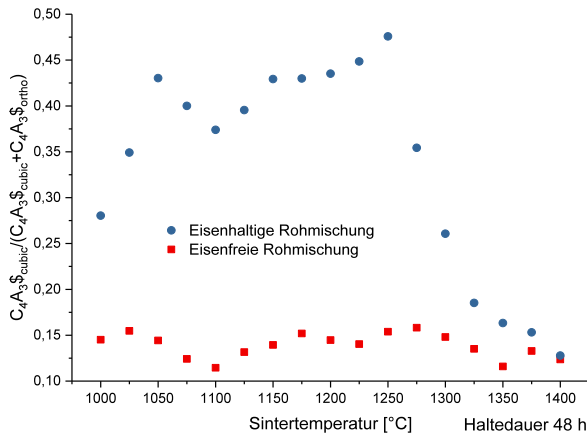


**Abbildung 5.24 – Ye'elimit-Gehalt nach 48h Sinterung**

In einem Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1300 °C ist die Ye'elimit-Bildung im eisenhaltigen Rohmehl verstärkt zu verzeichnen. Oberhalb von dieser Temperaturstufe, in den Versuchen beginnend bei einer Temperatur von 1325 °C, sind die Ye'elimitgehalte nach 48 Stunden höher. Dies korrespondiert mit den thermogravimetrischen Untersuchungsergebnissen, welche in 5.5.2 präsentiert werden.

In Abbildung 5.25 ist der Anteil von kubischen am Gesamt-Ye'elimitgehalt nach einer Sinterdauer von 48 Stunden aufgeführt.

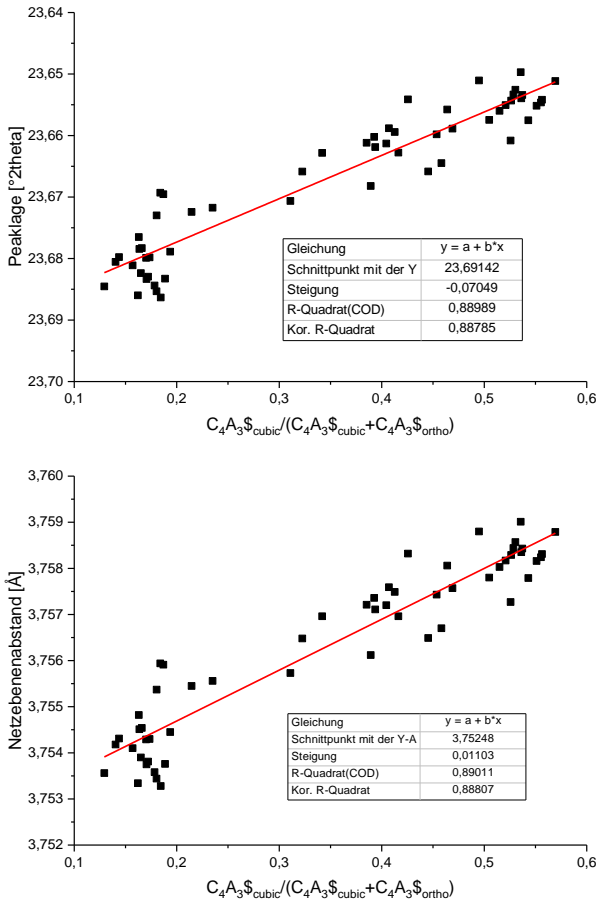
Die blauen Symbole zeigen die Ergebnisse auf Basis eisenhaltigen, die roten auf Basis des eisenfreien Ye'elimit-Rohmehls.



**Abbildung 5.25 – Verhältnis der Ye'elimit-Modifikationen**

Im Temperaturbereich bis 1300 °C sind deutliche Unterschiede zu beobachten. Die eisenhaltige Rohmischung zeigt dort deutlich höhere Anteile kubischen Ye'elimits (etwa Faktor 3). Zwischen 1325 °C und 1400 °C nähern sich die Gehalte wieder an. Dies korreliert mit dem oberen Stabilitätsbereich des eisenreichen Ye'elimit-Mischkristalls.

Die Weiterführung hiervon ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Die experimentellen Phaseninformationen des Hauptpeaks von Ye'elimit sind hierbei dem Anteil kubischen Ye'elimits am Gesamt-Ye'elimit gegenübergestellt.



**Abbildung 5.26 – Verhältnis der Ye'elimit-Modifikationen**

Die vorliegende Datenbasis zeigt, dass die Veränderung des Ye'elimit-Gehalts schwach mit dem Anteil an kubischen Ye'elimit korreliert.

### 5.3.1 Zusammenfassung Fe-haltiger Ye'elimit

Die Ye'elimit-Struktur ist in der Lage, über eine Aluminiumsubstitution Eisen in die Struktur einzubauen. Diese Eiseneinlagerung wurde im Rasterelektronenmikroskop mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. EDX) untersucht.

Die Auswertung von durchschnittlich 800-1000 Einzelwerten ermöglichte eine statistische Bewertung der Eiseneinlagerung im Ye'elimit. Darüberhinaus bewirkt die Einlagerung in die Ye'elimit-Struktur eine Verzerrung des Kristallgitters, wodurch die Strukturparameter verändert werden. Die Vergrößerung des Netzebenenabstands (d-Wert) durch  $\text{Fe}^{3+}$  korreliert hierbei mit dem Substitutionsgrad.

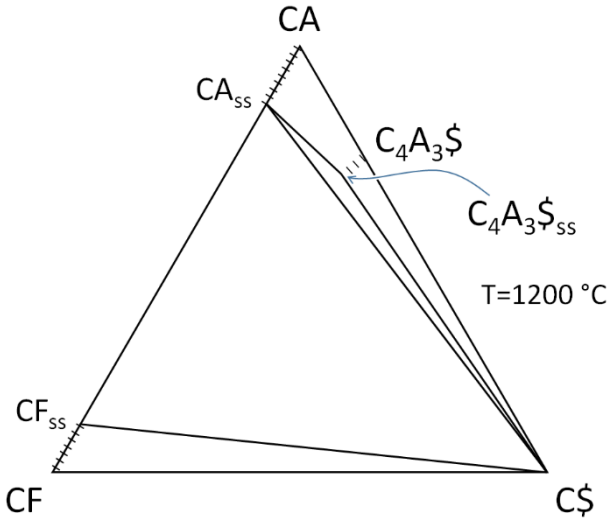
In einer Versuchsserie wurden 77 Proben eines eisenhaltigen Ye'elimit-Rohmehls bei Temperaturen zwischen 1050 und 1400 °C für 5 bis 180 Minuten gesintert. In der Röntgendiffraktometrie wiesen die Proben Ye'elimit als Reaktionsprodukt auf. Mit Hilfe der vorgeschalteten Kalibrierung konnte das Vermögen, Eisen in die Ye'elimit-Struktur einzubauen, in Abhängigkeit von Temperatur und Sinterdauer bewertet werden.

In den Laborexperimenten ergaben die Proben, welche bei Temperaturen zwischen 1175 und 1300 °C gebrannt wurden, die höchsten Einbaugrade. Bei kurzen Sinterdauern (20 Minuten) verschiebt sich das Feld leicht zu höheren Temperaturen, 1250-1300 °C.

Allgemein bewirkt Eisenoxid im Rohmehl bei niedrigeren Temperaturen eine bevorzugte Bildung von Ye'elimit, verglichen mit einem eisenoxidfreien Rohmehl. Der Effekt der vermehrten Phasenbildung (Mineralisator-Wirkung) bei ansonsten unveränderten Brennbedingungen egalisiert sich bei Temperaturen >1300 °C. Dort wirkt sich die verminderte Phasenstabilität aus, welche auf eine höhersymmetrische Kristallstruktur durch die Eiseneinlagerung zurückzuführen ist. Bei hohen Temperaturen erfolgt der Übergang von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , welcher ebenfalls einen Einfluss auf Phasenstabilität haben kann.

Der Gehalt von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, welcher in einem Ye'elimit-Mischkristall eingebaut vorliegt, beträgt circa 10% des Aluminiums<sup>3+</sup>. Dies entspricht einem eisenreichen Ye'elimit  $\text{C}_4\text{A}_{2,7}\text{F}_{0,3}$ , vgl. [Touzo 2013] und [Bullerjahn 2015]. Damit ist der Gehalt geringer als

der des  $\text{Fe}^{3+}$  im  $\text{CA}_{\text{ss}}$ , welcher von [Dayal 1967] auf 13,1% beziffert wurde. In ein Kompatibilitätsdiagramm übertragen, ergibt sich das in Abbildung 5.27 dargestellte System. Der eisenreiche Ye'elimit-Mischkristall steht im Gleichgewicht mit einem eisenreichen  $\text{CA}_{\text{ss}}$  und  $\text{C}\$$ .



**Abbildung 5.27 – Ternäres Kompatibilitätsdiagramm CF-CA-C\$**

Dies bedeutet weiterhin, dass bei einem hohen Gehalt an Eisen im Rohmehl, entsprechend >10% des Aluminiums, als eisenhaltige Phase neben dem Ye'elimit-Mischkristall eine weitere Phase vorliegen muss. In den Experimenten erfolgte dies stets in Form der calcium(aluminat)ferritischen Phase,  $\text{C}_2\text{F}$  bzw.  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ . Letztere war weiterhin auch die Zielpase für das Eisenoxid bei der  $\text{C}_4\text{A}_3\$$ -Mischkristall-Zersetzung.

Energetisch ist ein  $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\$$ -Zerfall im Vergleich mit dem  $\text{C}_4\text{A}_3\$$  ebenfalls günstiger, und tritt deshalb bereits bei geringeren Temperaturen auf, da das Dicalciumaluminatferrit  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  bereits als Phasenbestandteil vorliegt und überzähliges Eisen in der lückenlosen Mischkristallreihe aufgenommen werden kann.

## 5.4 Reaktion von $\text{SO}_2$ mit Feststoffen

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der TU Clausthal wurde die Magnetschwebewaage genutzt, um das Reaktionsverhalten von Proben ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_5\text{S}_2$ ) mit  $\text{SO}_2$  und Sauerstoffgas zu untersuchen. Präparativ wurden die Pulver auf eine Quarzwolle aufgebracht, um die dem Gas ausgesetzte Oberfläche zu vergrößern.

Die Mischungen wurden gleichwohl mit reinem  $\text{SO}_2$  sowie mit einer Mischung aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  durchgeführt. Die Möglichkeit einer detaillierten Gasanalyse oder das Einstellen quantitativer Volumenströme war im Regelbetrieb nicht gegeben, wodurch keine Einstellung definierter  $\text{SO}_2$ -Partialdrücke erlaubt wurde.

Zur Überprüfung der Stabilität von Ternesit gegenüber niedrigen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen wurde ein Versuchslauf mit einem Gasmet-FTIR-Gasanalysator durchgeführt, nach [Fähling 2013], [Bauer 2014]. Installiert war der Gasanalysator in der Rohgaszuführung zur Überprüfung des einströmenden  $\text{SO}_2$ -Anteils im Rohgas.

Die qualitative Phasenaufklärung erfolgte stets nach dem Versuch mittels Röntgendiffraktometrie.

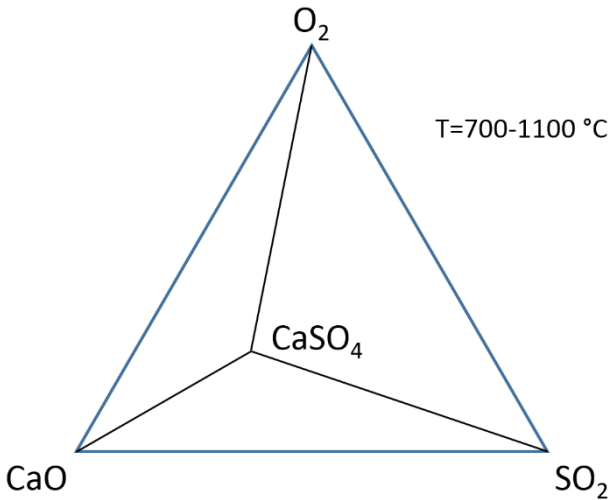
### 5.4.1 Verhalten des $\text{SO}_2$ in Gegenwart von $\text{CaO}$

Während der Reaktion von  $\text{CaO}$  mit reiner  $\text{SO}_2$ -Atmosphäre disproportioniert das  $\text{SO}_2$ , und es tritt ein gelber Niederschlag elementaren Schwefels an kälteren Bereichen der Glasapparatur auf. Das Reaktionsprodukt ist reproduzierbar Calciumsulfat-Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ . Es wurde kein Calciumsulfid,  $\text{CaSO}_3$ , gefunden.

Sobald zusätzlich Sauerstoff-Gas dem  $\text{SO}_2$  hinzugemischt wird, tritt eine heftige Reaktion auf. Bei der Arbeit mit nicht getrockneten Gasen besteht die Gefahr, dass sich konzentrierte, gasförmige Schwefelsäure bildet.

Das Reaktionsprodukt ist Calciumsulfat-Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ .

Das aus den Messungen abgeleitete ternäre System  $\text{CaO-O}_2\text{-SO}_2$  ist in Abbildung 5.28 dargestellt.



**Abbildung 5.28 – Ternäres System  $\text{CaO-O}_2\text{-SO}_2$ , Darstellung nach eigenen Messungen**

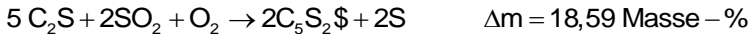
#### 5.4.2 Versuche mit CA und $\text{C}_2\text{S}$

In Versuchen wurde getestet, ob auf dem gasabsorptiven Wege direkt die Klinkerphasen Ye'elimite und Ternesit, ohne den Umweg über  $\text{CaSO}_4$ , gebildet werden können. Aus den vorangegangenen Versuchen in Kapitel 5.4.1 war bekannt, dass  $\text{CaO}$  im gewählten Aufbau direkt zu  $\text{CaSO}_4$  sulfatisiert wird. Daher wurden als Edukte für die Ye'elimite bzw. Ternesit-Synthese, CA bzw.  $\text{C}_2\text{S}$ , gewählt. Die Materialdatenblätter sind in den Kapiteln 11.1.6 und 11.1.7 aufgeführt. Die postulierten Reaktionsgleichungen sind in Formel 5.13 und Formel 5.14 aufgeführt. Die für die stöchiometrische Umsetzung zu erwartende Massenaufnahme ist ebenfalls notiert.

#### **Formel 5.13 – Reaktionsgleichung Ye'elimite-Synthese Gas**



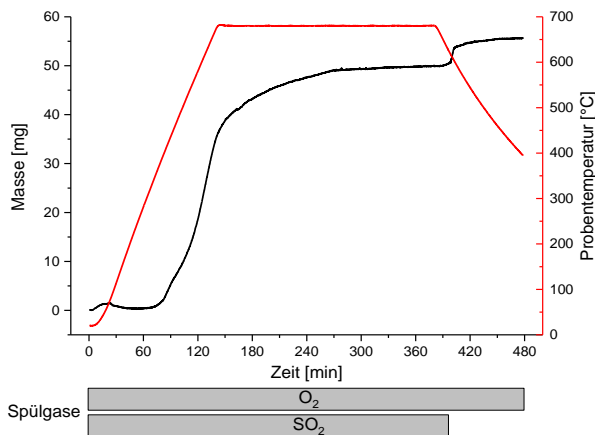


**Formel 5.14 – Reaktionsgleichung Ternesit-Synthese Gas**

In Abbildung 5.29 ist ein Versuch gezeigt, in welchen auf die Quarzwolle über eine Suspension aus Ethanol und Monocalciumaluminat-Pulver eine dünne Schicht CA aufgebracht wurde. Das verwandte CA besaß eine Masse von 36 mg. Die Begasung erfolgte mit einer Mischung von ca. 50 Volumenteilen Sauerstoff – ca. 50 Volumenteilen Schwefeldioxid. Die gemessene Heizrate, welche an der Probe anlag, betrug 5,15 K/min.

Ab einer Temperatur von ca. 380 °C ist eine Massenzunahme zu sehen. Gemäß Formel 5.13 sollte eine Massenaufnahme in Höhe von 12,66 Masse-% erfolgen, welche bei einer Einwaage von 33 mg Probenmaterial einer Endmasse von circa 37,18 mg entspräche.

Die Massenaufnahme stabilisierte sich nach ca. 280 Minuten und ging in einen Sättigungsbereich über. Die Masse des Pulvers betrug 49,7mg. Der Anstieg bei einer Messdauer von 400 Minuten ist auf den Wechsel der Gasatmosphäre während des Abkühlens zurückzuführen, wodurch der Waagenauftrieb verändert wurde.



**Abbildung 5.29 – Begasung von CA**

Die röntgendiffraktometrische Messung ergab auch in diesem System als Reaktionsprodukte Calciumsulfat-Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Statt  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  zu bilden, war CA offensichtlich zersetzt worden.

**Formel 5.15 – Reaktionsgleichung  $\text{CA} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$**



**Tabelle 5.2 - Massezunahme durch Begasung mit  $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$ -Gas**

Reaktion	Massezunahme [Masse-%]
$4 \text{ CA} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CS} + 4 \text{A}$	50,66
$4 \text{ CA} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{A}$	12,66
Versuch	50,60

Die Versuche bestätigen, sowohl in der Röntgenbeugung als auch über die Massenzunahme, die Bildung von Calciumsulfat-Anhydrit anstelle von Ye'elimit. Bei mehreren Wiederholungen konnte die exzessive Umsetzung reproduziert werden.

Der Versuch, den  $\text{SO}_2$ -Umsatz mit dem Probenmaterial abzufangen, indem nach Erreichen der theoretisch notwendigen Massezunahme zur Bildung von Ye'elimit bzw. Ternesit die  $\text{SO}_2$ -Gaszufuhr unterbrochen wurde, blieb erfolglos. Es wurde in diesen Fällen eine Mischung aus Calciumsulfat in Verbindung mit den Edukt-Phasen im Röntgendiffraktogramm gemessen.

### 5.4.3 Reaktion von Ye'elimit bzw. Ternesit mit $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ -Gas

In einem Versuchslauf wurde beispielhaft für diese Zementklasse die Beständigkeit von Ternesit gegenüber  $\text{SO}_2$ -Gas untersucht. Hierfür wurde ein Aufbau bestehend aus  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Gas (80 Vol.-% - 20 Vol.-%) auf eine Reaktionsraumtemperatur von 1000 °C erwärmt. Das gesamte Rohgas wurde mit einem FTIR-Gasanalysator der Firma Gasmet Ansyco (Modell CX4000), untersucht. Da sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff nicht IR-aktiv sind, wurde nur die  $\text{SO}_2$ -Gaskonzentration als Messparameter aufgezeichnet. Bereits bei der kleinsten einstellbaren Durchflussmenge, welche einem Anteil von ungefähr 0,5 Vol.-%  $\text{SO}_2$  entspricht, wurde eine rasche, stete

Massenzunahme an der Waage detektiert. Diese ist auf die Zersetzung von Ternesit gemäß Formel 5.16 zurückzuführen.

#### Formel 5.16 – Zersetzung von Ternesit unter SO<sub>2</sub>-Gas



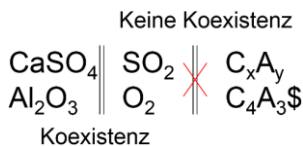
Bei der gewählten isothermen Temperatur von 1000 °C erfolgt die Umsetzung mit dem Gas unverzüglich. Unmittelbar, sobald das erste SO<sub>2</sub>-haltige Spülgas die Probe erreicht, beginnt die Reaktion.

#### 5.4.4 Zusammenfassung der Versuche unter SO<sub>2</sub>-Gas

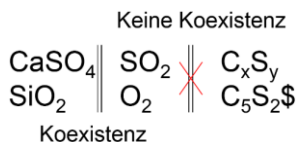
Das ternäre System CaO-O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> enthält ein feststoffliches Reaktionsprodukt, Calciumsulfat-Anhydrit. Das Calciumsulfid, CaSO<sub>3</sub>, wurde zu keinem Zeitpunkt gemessen.

Die Calciumaluminat- und -silikate sowie die sulfatischen Klinkerphasen zeigen gegenüber den rein oxidischen Ausgangsstoffen keine erhöhte Stabilität. Dies ist in der Formel 5.17 und der Formel 5.18 dargestellt.

#### Formel 5.17 – Kompatibilität von Calcium(-sulfo-)aluminaten mit SO<sub>2</sub>-Gas



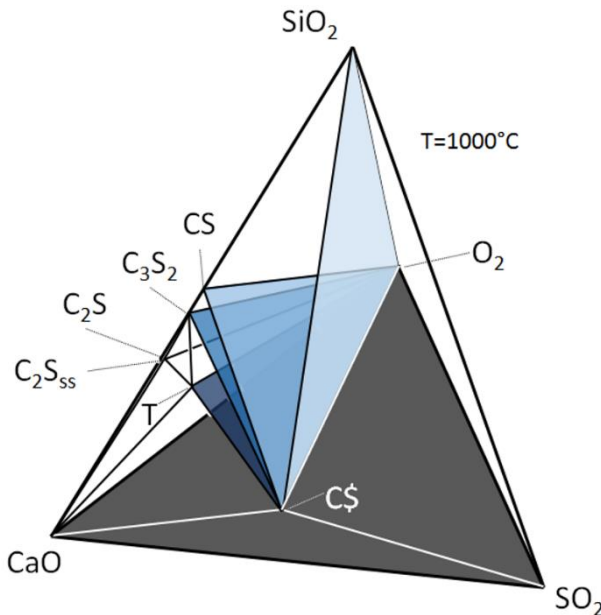
#### Formel 5.18 – Kompatibilität von Calcium(-sulfo-)silikaten mit SO<sub>2</sub>-Gas



Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ab einer Temperatur von 400 °C die einzige stabile sulfatische Phase das CaSO<sub>4</sub>-Anhydrit ist. Beim Vorlegen von Monocalciumaluminat oder Ye'elimit bleibt neben CaSO<sub>4</sub> auch noch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei Dicalciumsilikat oder Ternesit SiO<sub>2</sub> übrig. Es findet jeweils eine vollständige Sulfatisierung des gesamten verfügbaren Calciums statt. Das Aluminium verblieb oxidisch und wurde seinerseits nicht sulfatisiert.

Die Bildung von Ye'elimite bzw. Ternesit erfolgte unter diesen Gasbedingungen in keinem Versuch, auch nicht als Zwischenprodukt.

In den Versuchen ohne zusätzliche Sauerstoffzugabe konnte gezeigt werden, dass durch die Disproportionierung bei der Sulfatisierung von CaO elementarer Schwefel gebildet wird. Dieser wurde über einen gelben Niederschlag in kalten Bereichen identifiziert.



**Abbildung 5.30 – Stabilitätsfelder im System CaO-SO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, eigene Darstellung, nach [Gutt 1967] und eigenen Messungen.**

Das Vierstoffsystem CaO-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> besitzt zwei Phasen, welche in den Rand-Dreistoffsystemen stabil sind. Dies ist auf der Seite des CaO-SiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> der Ternesit. Im Dreistoffsystem CaO-O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> ist einzig Calciumsulfat stabil.

## 5.5 Zersetzungsreaktionen sulfatischer Phasen

Die thermogravimetrischen Messungen wurden, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, durchgeführt. Die Klinkerphasen wurden ausgehend von den Oxiden und Calciumsulfat-Anhydrit synthetisiert.

Für alle Berechnungen wird die Umrechnung der Massenveränderung in einen Zersetzungsgrad gemäß Formel 5.19 verwendet.

Der Zersetzungsgrad normiert alle masseveränderungsbehafteten Stufen (sowohl Zersetzungs- als auch Absorptionskurven) auf ein Intervall von 0 bis 1. Der Zersetzungsgrad kann gemäß folgender Gleichung beschrieben werden.

**Formel 5.19 – Zersetzungsgrad**

$$\phi(\vartheta) = \frac{100 - m(\vartheta)}{m_{\text{SO}_3, \text{max}}}$$

$m(\vartheta)$ :                    Masse bei Temperatur  $\vartheta$

$m_{\text{SO}_3, \text{max}}$  :            Masse des in Probe gesamt enthaltenen  $\text{SO}_3$

Die Kurve beginnt bei 0, und der Abschluss einer Stufe entspricht einem Wert von 1. Bei der in Formel 5.19 aufgeführten Berechnung ist der maximal zu erwartende Massenverlust eine wichtige Größe. Folgende Randbedingungen waren zu beachten:

- Phasenreinheit: keine alternative  $\text{S}/\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Quelle neben den Klinkerphasen. Die Anhydritfreiheit (Edukt bei Synthese der Klinkerphasen) wurde im Röntgendiffraktogramm bestätigt.
- Es wurde in getrennten Systemen, Ye'elimit oder Ternesit, gearbeitet.
- Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts in der Probe mittels CS-Detektor unter Sauerstoff. Da die Klinkerphase die einzige sulfatische Phase ist, muss der gesamte Schwefel in der Klinkerphase vorliegen.
- Der Abgleich der Rietveld-Quantifizierung mit dem Gesamtschwefelgehalt mittels CS-Analyzer ist in Kapitel 11.1 zu Vergleichszwecken / der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Durch diese Maßnahmen kann die Güte der Umrechnung gemäß Formel 5.19 sichergestellt werden. Durch die Einführung des Zersetzungsgrades wird es möglich, das Zersetzungsverhalten von Proben unterschiedlicher absoluter Schwefelgehalte miteinander zu vergleichen.

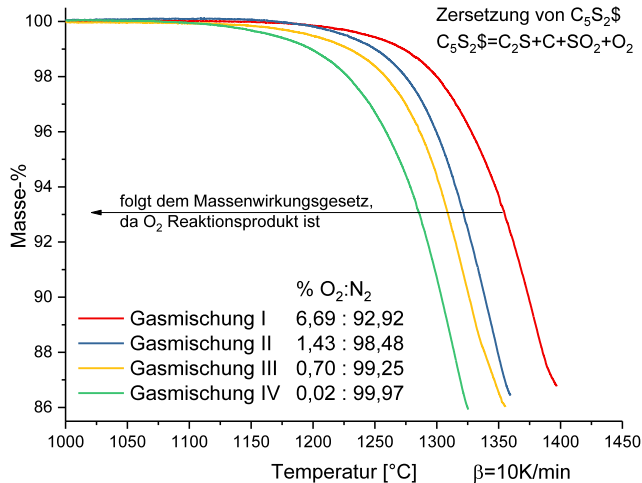
Es werden zwei Einflussparameter auf das Zersetzungsverhalten untersucht:

- Ein Zusammenhang zwischen der oberen Stabilitätstemperatur sowie Aktivierungsenergie und dem Sauerstoffgehalt in der Ofenatmosphäre wird in Kapitel 11.6 hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben Calciumsulfat-Anhydrit die Klinkerphasen Ternesit und Ye'elimite untersucht.
- Der Einfluss von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf die thermische Beständigkeit von Ye'elimite wurde untersucht. Hierfür wurden mehrere Ye'elimite, bei welchen unterschiedliche Einbaugrade von Eisenoxid in der Struktur erzielt wurden, synthetisiert und anschließend zersetzt. Die Ermittlung des Einbaugrades ist in 5.3 beschrieben.

### 5.5.1 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

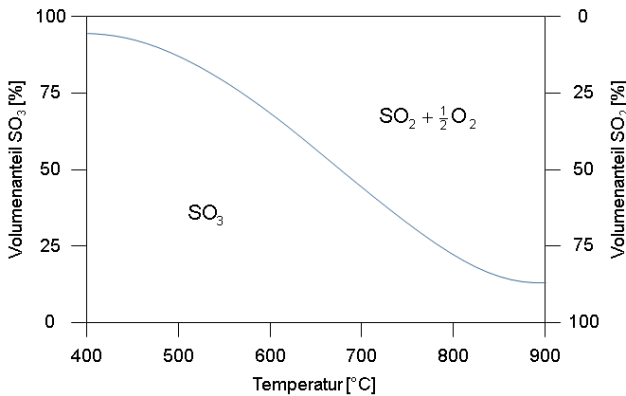
In einer Serie wurden Versuche mit Gasmischungen durchgeführt. Es wurden Mischungen der Spülgase Stickstoff und synthetische Luft verwendet. Die Gasmischungen resultieren in unterschiedlichen Sauerstoffgehalten in der Ofenatmosphäre. Eine Überprüfung des Sauerstoffgehalts fand in der angeschlossenen Massenspektroskopie statt. Es wird angenommen, dass die gemessene Gaszusammensetzung der Ofenraumatmosfera entspricht. Die angegebenen Zusammensetzungen entsprechen dem arithmetischen Mittelwert im Temperaturbereich 25 - 1000 °C. Es wurden die Massenpaare 14/28 ( $\text{N}/\text{N}_2$ ) sowie 16/32 ( $\text{O}/\text{O}_2$ ) ausgewertet. Die auf 100 % fehlenden Bestandteile sind Artefakt-Messungen zuzuordnen. Eine mit  $\text{SO}_2$ -Freisetzung verbundene Phasenumwandlung oder -zersetzung findet im gewählten Temperaturbereich nicht statt.

In Abbildung 5.31 sind die Messwerte aufgeführt, welche an der Ternesit-Probe ermittelt wurden. Die Messparameter aus Tabelle 4.2 wurden unverändert gelassen.



**Abbildung 5.31 – Zersetzung von Ternesit unter verschiedenen Gasatmosphären**

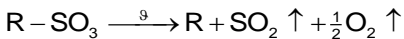
Es zeigt sich eine Verschiebung der Zersetzung mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Ofenatmosphäre. Angemerkt sei, dass keine reduzierende Atmosphäre (z.B. mittels CO-Gas) eingestellt wurde, sondern lediglich das Verhältnis aus Inertgas (Stickstoff) und synthetischer Luft (80-20) verändert wurde. Die Wahl des Inertgases hat keinen Einfluss auf den Trend, was durch Versuche mit Argon überprüft wurde. Die Erklärung für dieses Verhalten ist im Massenwirkungsgesetz begründet. Das Gleichgewicht der Gasphasen liegt beim relevanten Temperaturbereich auf Seiten des  $SO_2+O_2$ , vgl. Abbildung 5.32.



**Abbildung 5.32 – Gleichgewichtslage  $\text{SO}_3$ - $\text{SO}_2$ + $\text{O}_2$ , reproduziert nach [Riedel 2004][S.307]**

Da die Zersetzung sulfatischer Phasen gemäß Formel 5.20 unter Freisetzung von Sauerstoff erfolgt, hindert in der Ofenatmosphäre vorhandener Sauerstoff die Zersetzung.

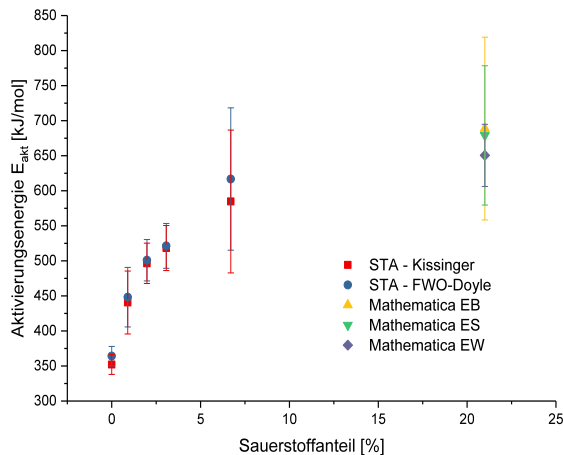
**Formel 5.20 – Thermische Zersetzung sulfatischer Phasen**



Für gleichen Zersetzungsfortschritt ist demnach mit zunehmendem  $\text{O}_2$ -Gehalt eine höhere Temperatur notwendig.

Die Auswertung thermogravimetrischer Messungen mittels isoconversionaler Methoden erlaubt die Berechnung von thermokinetischen Parametern, vergleiche Kapitel 2.3.2.





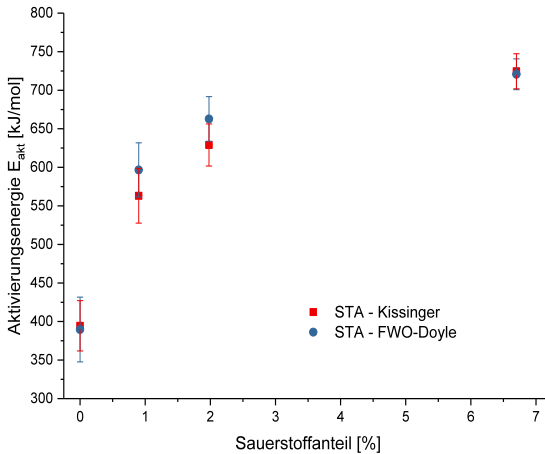
**Abbildung 5.33 – Aktivierungsenergie für Zersetzung von Ternesit**

Abbildung 5.33 zeigt die Aktivierungsenergie, welche für verschiedene Sauerstoffgehalte in der Ofenatmosphäre ermittelt wurde. Die Berechnungen wurden über isoconversionale Auswertemethoden auf Grundlage thermogravimetrischer Messungen durchgeführt, vgl. Kapitel 2.3.2. Als Ergänzung ist der in Kapitel 5.2.1 mittels Mathematica berechnete Wert unter Umgebungsluft aufgeführt.

Auch wenn die Messungen teilweise mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind, so lässt sich ein Trend über einen weiten Gaszusammensetzungsbereich hinweg aufzeigen. Mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Ofenatmosphäre steigt die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion an. Dies ist eine direkte Folge des Massenwirkungsgesetzes, da Sauerstoff das Zersetzungsprodukt ist. Je mehr Sauerstoff bereits vorhanden ist, desto unattraktiver ist die Zersetzungsreaktion energetisch bzw. kinetisch, und eine umso höhere Aktivierungsenergie muss für den Beginn der Zersetzungsreaktion aufgebracht werden.

In Abbildung 5.34 ist gleichwohl wie bei Ternesit auch bei Ye'elimit als Ausgangsmaterial ein Trend zur Erhöhung der benötigten Aktivierungsenergie ersichtlich, vgl. auch [Puertas 1995]. Die

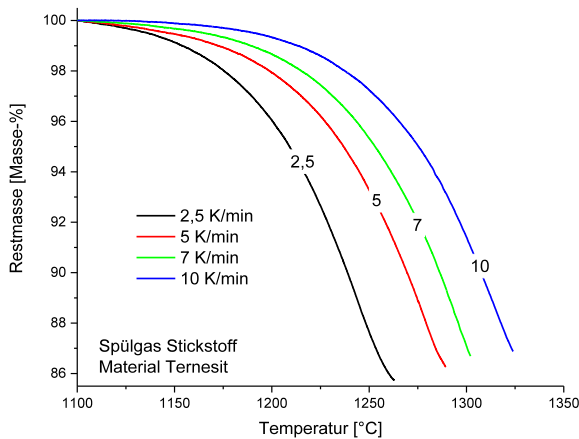
Berechnung eines Wertes für Umgebungsluft, entsprechend ca. 20 Vol.-% Sauerstoff aus den Batchversuchen aus Kapitel 5.2.2, konnte nicht erfolgen, da die Zersetzung in den Batchuntersuchungen nicht quantifiziert werden konnte.



**Abbildung 5.34 – Aktivierungsenergie für Zersetzung von Ye'elimite**

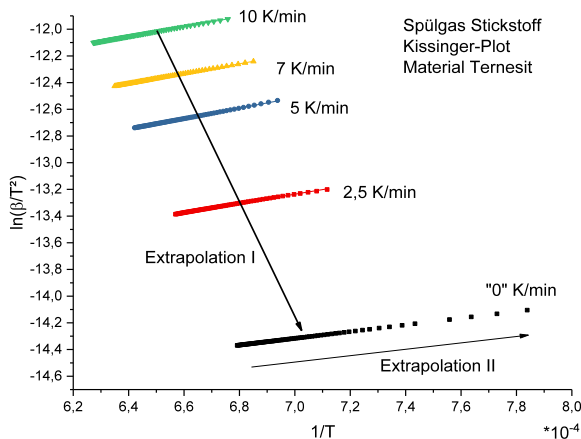
Neben der Aktivierungsenergie kann aus Datensätzen mehrerer Messungen eine weitere Information gewonnen werden. Die obere Stabilitätstemperatur sei als jene Temperatur definiert, bei welcher die Stabilität einer Phase gegenüber der thermischen Zersetzung erreicht ist Kapitel 11.6. Dies stellt eine Ergänzung der isoconversionalen Berechnungsstrategien dar, wodurch die Abschätzung des Stabilitätsbereichs ermöglicht wird.

Die Heizrate bestimmt den Zeitpunkt und damit die Temperatur von Zersetzungen, vgl. Abbildung 5.35.



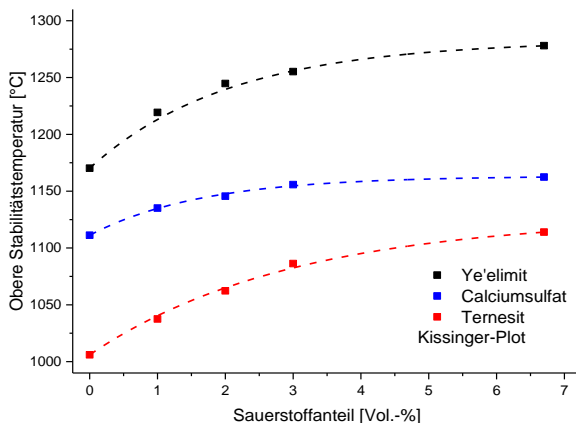
**Abbildung 5.35 – Thermischer Shift durch Variation der Heizrate**

Jedes thermogravimetrische System besitzt eine Trägheit gegenüber Reaktionen auf Temperatur. Durch Absenkung der Heizrate wird dem System mehr Zeit gegeben, einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Durch Extrapolation (I) der Trendlinien im Arrhenius-Schema, vergleiche Abbildung 5.36, auf eine fiktive Heizrate von 0 K/min kann der Verlauf der Zersetzungskurve bei einer äußerst langsamen Heizrate berechnet werden.



**Abbildung 5.36 – Extrapolationen im Arrhenius-Plot**

Durch eine zweite Extrapolation (II) kann die Übergangstemperatur zur ersten Zersetzung erfolgen, d.h. den Schritt  $\alpha_{0,00} \rightarrow \alpha_{0,01}$  Kapitel 11.6. Die derart ermittelte Temperatur besitzt eine vergleichbare Abhängigkeit zum Sauerstoffanteil in der Ofenatmosphäre wie die Aktivierungsenergie. In Abbildung 5.37 sind die Verläufe der Sauerstoffabhängigkeiten von Ternesit und Ye'elimit dargestellt. Zur Berechnung wurde das Kissinger-Akahira-Sunose-Berechnungsschema verwendet. Die Übereinstimmung dieses Verfahrens mit denen nach Starink und Doyle bei der Berechnung der oberen Stabilitätstemperatur ist sehr gut.



**Abbildung 5.37 – Obere Stabilitätstemperaturen sulfatischer Phasen**

Die Materialien zeichnet eine vergleichbare Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil aus, wodurch die Gültigkeit von Formel 5.20 bestätigt wird. Unabhängig vom Kationrest wird die Zersetzung der sulfatischen Phasen mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die höchste thermische Stabilität weist Ye'elimit, gefolgt von Calciumsulfat-Anhydrit und Ternesit auf. Die „obere Stabilitätstemperatur“ gibt einen Hinweis darauf, dass, in sauerstoffarmer Umgebung, die beiden sulfatischen Klinkerphasen oberhalb von Temperaturen von ca. 1170 °C (Ye'elimit) bzw. ca. 1000 °C (Ternesit) nur metastabil vorliegen.

### 5.5.2 Einfluss des Eisengehalts im Ye'elimit

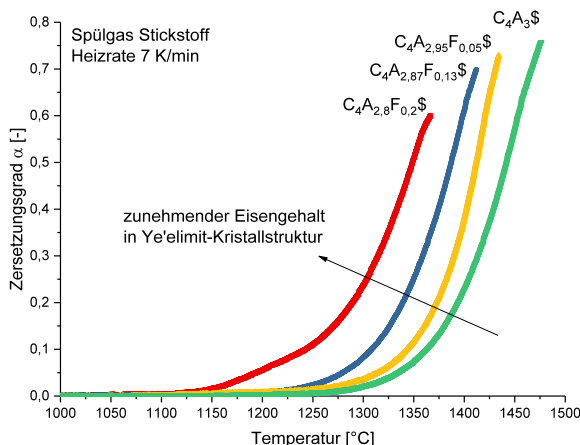
In Kapitel 2.2.3 sowie 5.3 sind die Bildungsmöglichkeiten von eisenhaltigem Ye'elimit beschrieben worden. Neben einer Verfärbung von weiß (bei reinem Ye'elimit) zu ocker/braun ist vor allem die thermische Stabilität vergleichend zu betrachten. Untersuchungen zur hydraulischen Reaktivität werden an anderer Stelle durchgeführt und sind nicht Teil dieser Arbeit, [Bullerjahn 2015].

Es wurden Proben mit unterschiedlichen Eisengehalten in der Ye'elimit-Struktur hergestellt. Mittels SEM-EDX-Messungen wurde die Einlagerung von Eisen in die Struktur von Ye'elimit untersucht. Die Einbaugrade sind in Tabelle 5.3 als Substitutionsgrad in der Formeleinheit von Ye'elimit angegeben. Die Probe mit  $x=0$  dient als eisenfreie Referenz.

**Tabelle 5.3 – Materialdatenblätter eisenhaltiger Ye'elimit-Proben**

$C_4A_{3-x}F_x$ : $x=$	Kapitel
0,00	11.1.15
0,05	11.1.16
0,12	11.1.17
0,20	11.1.18

Die untersuchten eisenhaltigen Ye'elimit-Mischkristalle weisen Substituierungsgrade zwischen 0 und etwa 0,20 auf. In Abbildung 5.38 sind die Verläufe der Zersetzungsgrade der vier vorgenannten, teilweise eisenhaltigen, Ye'elimit aufgeführt.



**Abbildung 5.38 – Zersetzungsverhalten eisenhaltiger Ye'elimite**

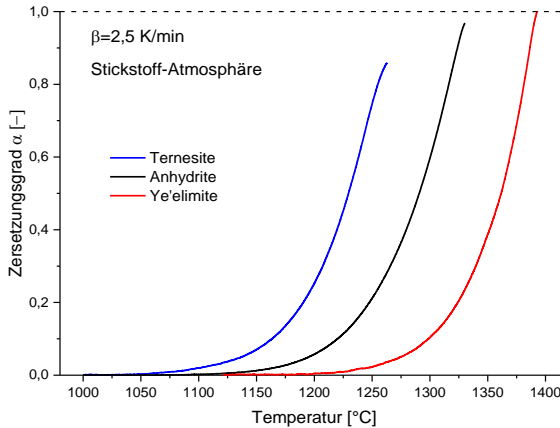
Es zeigt sich, dass mit steigendem Eisengehalt die thermische Zersetzung zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Dies ist auf eine Destabilisierung der Struktur zurückzuführen. Da Eisen gegenüber Aluminium einen größeren Ionenradius besitzt, wird das Kristallgitter der Ye'elimite-Mischkristalle verformt. Die ursprüngliche Struktur, welche eisenfreier Ye'elimite besitzt, wird durch die Aluminiumsubstitution niedersymmetrisch, wodurch die thermische Zersetzung bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzen kann.

Dies korreliert mit dem in Kapitel 5.1 beobachteten Trend bei den Versuchen zur Langzeitstabilität, in welchen das eisenfreie System gegenüber dem eisenhaltigen thermisch stabiler zu sein scheint.

### 5.5.3 Zusammenfassung der STA-Analytik

In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die sulfatischen Klinkerphasen von hohen Sauerstoffgehalten in der Ofenatmosphäre profitieren. Schon geringe Sauerstoff-Gehalte erhöhen die thermische Stabilität enorm. Die Eiseneinlagerung in Ye'elimite-Mischkristallen führt zu einer Destabilisierung der Klinkerstruktur, was in verminderter thermischer Beständigkeit resultiert.

In Abbildung 5.39 sind die Ergebnisse des Zersetzungsverhaltens in der Thermogravimetrie dargestellt. Die Versuche wurden vergleichbar bei konstanter Heizrate und Spülung mit Inert-Gas durchgeführt.



**Abbildung 5.39 – Thermische Zersetzung sulfatischer Phasen**

Die Abfolge von  $C_5S_2 < C_4A_3$ , Reihung entsprechend thermischer Stabilität, wurde unabhängig von Gasatmosphäre und Heizrate bestätigt. Dies steht im Widerspruch zu tschechoslowakischen Veröffentlichungen aus dem Jahre 1986, welche in Versuchen die Abfolgen  $C_5S_2 < C_4A_3 < C$ , [Kaprálík 1986a] bzw.  $C < C_5S_2 < C_4A_3$  [Kaprálík 1986b] gefunden haben. Eine Erklärung ergibt sich aus den veröffentlichten Daten nicht.

## 5.6 Reaktionsnetzwerk calciumsulfoaluminatischer Zemente

Der vorgestellte Modellierungsansatz stellt einen ersten Entwicklungsschritt dar. Bei der Arbeit mit Bruttoreaktionsgleichungen werden prinzipbedingt Teilreaktionen und intermediäre Phasen vernachlässigt. Das Reaktionsnetzwerk der Zementklinkerbildung umfasst jedoch eine Vielzahl von Reaktionen, jede einzelne verknüpft mit einer temperaturabhängigen Kinetik. Der traditionelle technische Klinkerbrennprozess ist darauf abgestimmt,

dass das Material nach einer begrenzten Verweilzeit in den darauf folgenden Prozessschritt überführt wird.

Folgend soll eine Übersicht über die teilweise noch ausstehenden Untersuchungen gegeben werden, welche zum Verständnis des Systems beitragen können. Die individuelle Relevanz einzelner Reaktionen für das Gesamtsystem muss anschließend in anknüpfenden Arbeiten weiter beleuchtet werden.

Die Reaktionen lassen sich in zwei Kategorien einsortieren, chemische und physikalische Vorgänge. In der gewählten Nomenklatur werden alle Phasenumwandlungen als chemische Reaktionen und Übergänge von Aggregatzuständen, sowie das Aufheiz- und Abkühlverhalten als physikalische Phänomene betrachtet.

Die Teilprozessschritte werden folgend anhand des technischen Aggregats gelistet, in welchem die Reaktion abläuft. Hierbei wird von einem klassischen Zementwerk mit Ofenlinie ausgegangen.

### **Wärmetauscher**

- Trocknungs- und Entwässerungsreaktionen von kristallwasserhaltigen Rohmaterialien, z.B. Ton und Gips
- Wärmeübertragung von Gas auf Feststoff
- Aufheizverhalten auf  $\sim 820\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Entsäuerung von Carbonaten
- Bildung von Calciumsilikaten und Calciumaluminaten.
- Bindung von  $\text{SO}_x$ -Gas
- Entstehung von Stickoxiden
- $\text{NO}_x$ -Reduktionsmaßnahmen (SCR/SNCR)

### **Drehrohrofen**

- Bildung von Phasen der Typen  $\text{C}_x\text{A}_y$ - und  $\text{C}_x\text{S}_y$
- Erwärmung des Materials auf Sintertemperatur  $> 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Umwandlung von Mineralphasen untereinander



- Modifikationsänderungen
- Bildung und Zersetzung sulfatischer Klinkerphasen
- Emission von  $\text{SO}_x$  in Ofengasatmosphäre
- Bildung einer Klinkerschmelze
- Granalienbildung
- Durchmischung des Gutes durch axiale Rotationsbewegung des Drehofens
- Lokale Temperaturgradienten innerhalb des Klinkerbetts

### **Klinkerkühler**

- Abkühlung der Klinkergranalien ( $\Delta T = \sim 1000 \text{ K}$ )
- Wärmeenergie Übergang von Feststoff auf Gas
- Wärmeleitungsverhalten von Klinker
- Stabilitätsbereiche von Phasen
- Abkühlgeschwindigkeit bestimmt die Phasenzusammensetzung

Zur vollständigen Beschreibung dieser Vielzahl von Reaktionen bedarf es der profunden Kenntnis der stofflichen Parameter.

Auf der physikalischen Seite betrifft dies vor allem die Wärmekapazitäten ( $c_p$ ) und die Wärmeleitungskoeffizienten ( $\lambda$ ) innerhalb der Materialien. In Abhängigkeit der Ausstattung der Ofenlinie mit einem oder ohne einen Bypass ist eine Berücksichtigung der inneren Kreisläufe (Alkalien und Schwefel) notwendig, da diese in einer Wärmeverschleppung resultieren.

Die chemische Phasenbildung wird vor allem durch Stofftransportprozesse begrenzt. Diese können über Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Das Vorhandensein einer flüssigen Phase, namentlich der Klinkerschmelze, beschleunigt diese Reaktionen deutlich. Der partielle Übergang von Mineralphasen in die Klinkerschmelze bedarf einer Schmelzenthalpie, welche wiederum von der chemischen

Zusammensetzung abhängig ist. Letztere bestimmt sowohl die Mindesttemperatur für das Auftreten der Schmelze, die Lösung von Rohmaterialbestandteilen in dieser als auch die Phasenzusammensetzung. Die Viskosität und das Benetzungsvermögen der Schmelze sind von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängig.

Im Rahmen der kinetischen Beschreibung von Phasenbildung und -zersetzung in Kapitel 5.2 sind keine Informationen über

- Wärmekapazität, -übertragung und -leitung,
- Einfluss der Eduktbeschaffenheit (Partikelgröße, innere Homogenität, Kristallitgröße)
- Phasenübergangsmechanismen (Verdampfen-Kondensieren sowie Schmelzen-Kristallisation)
- Stofftransportmechanismen (Diffusion in solid-solid und solid-liquid)

eingeflossen. In dieser Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen der Teilprozesse getrennt voneinander durchgeführt. Für die Systeme wurden temperaturlöst die Reaktionsprodukte nach sehr langer Verweilzeit (48 Stunden) bestimmt. Die Modellierung der Phasenbildung auf Grundlage experimenteller Daten basiert auf möglichen Brutto-Summengleichungen. Es wurde die isolierte Betrachtung der beiden sulfatischen Klinkerphasensysteme gewählt, um eine Interaktion ausschließen zu können. Die Ergänzung und Vervollständigung der bestehenden Modellierungsmodelle könnte in einer Art passieren, welche sukzessive um einzelne Teilprozesse erweitert wird. Hierbei sollte der Schwerpunkt auf die Datenrekombination gelegt werden, welche Daten verschiedener Quellen zusammenfließen lässt. Dies könnte in Form eines gemeinsamen Prozessmodells der Fall sein. Der Wert des Prozessmodells steigt in dem Maße, wie zum einen die grundlegende Forderung nach innerer Konsistenz und die Beschreibung auch komplexer Materialsysteme erfüllt werden. Der allumfänglichen Gültigkeit eines Prozessmodells steht die

Komplexität technischer Systeme entgegen. Die wählbaren Modellsysteme enthalten zumeist Vereinfachungen und Annahmen, ohne welche eine Modellbildung nicht möglich würde.

## **5.7 Diskussion systematischer Fehler**

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente unterschiedlicher Art durchgeführt. Inhärent mit der Durchführung verknüpft erfolgte stets die Messwerterfassung. In Teilen vor – während – und/oder nach dem Experiment wurden physikalische und chemische Größen, beispielsweise Masse, Temperatur sowie Zeit notiert. Neben der Messwerterfassung in den verwandten Apparaten erfolgte eine Auswertung der Experimente. Hierbei wurden zumeist Messwerte in Kombination betrachtet und anschließend einer elektronischen Datenverarbeitung unterzogen.

Hier schließt sich eine kritische Beschreibung möglicher Unsicherheiten in den gewählten experimentellen Aufbauten sowie bei der Auswertung an. Bei allen Messungen und Berechnungen sind gewisse Unsicherheiten allgegenwärtig. Bei den verwandten Verfahren handelt es sich zumeist um etablierte Methoden, welche seit Jahrzehnten Anwendung finden. Der Faktor Mensch hat jedoch nach wie vor einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Präparation der Materialien und der Beschickung der Messapparate. Hierdurch stellen sich Fragen nach der Wiederholbarkeit der Experimente.

Grundlegend erfolgten drei Kategorien von Experimenten, welche in den Kapiteln 5.1, 5.2, 5.3 sowie 5.4 und 5.5 beschrieben wurden. Für die Durchführung der Experimente wurden unterschiedliche Aggregate mit Quellen individueller Unsicherheit benutzt. In Tabelle 5.4 ist eine Übersicht über die durchgeführten Versuche gegeben. Jede Zelle der Tabelle entspricht einem Verfahrensschritt und ist damit potentiell mit Unsicherheiten behaftet.

**Tabelle 5.4 – Übersicht der Versuche**

<b>Versuche aus Kapitel</b>			
	<b>5.1, 5.2, 5.3</b>	<b>5.4</b>	<b>5.5</b>
Ofen	HT-Muffelofen	Magnetschwebewaage	Thermogravimetrie
	Temperaturverteilung innerhalb des Ofens	Mischungsqualität der Gasmischungen	Mischungsqualität der Gasmischungen
	Reale Heiz- und Kühlraten	Reale Heizraten	Reale Heizraten
Rohmehl	Mischung der Rohmehlbatches für eine Versuchsserie im Pflugscharmischer	Verwendung von Referenzmaterial	Verwendung von Referenzmaterial, Exsitu-Bestimmung des Gesamt-SO <sub>3</sub> -Gehalts
	Vorentsäuerung im Vakuumofen	Präparation von Material auf Quarzwolle	Einlagen aus Platin-Folie
	Pressen von Tabletten	Gasgeschwindigkeit	Analyse der Abgaszusammensetzung
Messgrößen	Einwaage: 5000 mg	Einwaage: 250 mg	Einwaage: 20 mg
	Sinterdauer, Temperatur, Masse, qualitativer und quantitativer Phasenbestand mittels XRD und Rietveld-Verfeinerung	Masseveränderung während Begasung, Temperatur, qualitativer Phasenbestand mittels XRD	Masseveränderung während Erwärmung, Abgaszusammensetzung in Massenspektroskopie

Nachfolgend werden Aspekte diskutiert, welche bei der Bewertung der Güte experimenteller Messwerte berücksichtigt werden müssen.

### **Homogenität der Probenmaterialien**

Bei den Versuchen wurden typischerweise Teilmengen einer größeren Grundgesamtheit verwendet. Die Synthese größerer Probenmengen (50-1000 g) hat den Vorteil, dass die Stoffbehandlungs- und Aufbereitungsbedingungen für ein Los einer Probe identisch sind. Da jedoch stets mit Teilmengen einer

Gesamtmenge gearbeitet wird, ist die Probenhomogenität entscheidend. Sowohl die chemisch-mineralogische (Phasenbestand) als auch die physikalische Gleichheit (Feinheit) über mehrere Versuche musste gewährleistet werden. Im Vorfeld der Versuche wurden daher als Mischaggregate ein Pflugscharmischer, ein Taumelmischer und eine Laborkugelmühle nach absteigender Probenmenge eingesetzt. Weiterhin wurde die Probenteilung beispielsweise mit Riffelteilern vollzogen. Die Überprüfung der chemisch-mineralogisch sowie physikalischen Parameter erfolgte mehrfach anhand einer wiederholten Probencharakterisierung. Anhand dieser Versuche konnte gezeigt werden, dass eine gute Probenhomogenität gegeben war.

### **Röntgendiffraktometrie mit Rietveld-Verfeinerung**

Die Röntgendiffraktometrie dient der Strukturaufklärung mineralischer Klinkerphasen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Rietveld-Verfeinerung zu Quantifizierungszwecken genutzt. Diese basiert auf einer Annäherung eines gerechneten an das gemessene Diffraktogramm. Die Berechnungsgrundlage stellen Referenzspektren der einzelnen enthaltenen Phasen, welche in Datenbanken abrufbar sind, dar. Im Bereich der mineralischen Werkstoffe stehen zwei Softwarepakete, Highscore sowie Topas der Firmen Panalytical und Bruker zur Verfügung. Beide Programme funktionieren nach dem Best-Fit-Prinzip, wobei die Differenzen zwischen den Diffraktogrammen minimiert werden. Die Anpassungsparameter sind jedoch programm-individuell, und die hinterlegten Algorithmen sind nicht bekannt (Blackbox). Ein manueller Eingriff durch den Laboranten ist jedoch stets möglich. Bei der Auswertung der Probenserien wurde zwischen vollständiger Automatisierung und manueller Anpassung zur Erzielung bestmöglicher Nachbildung abgewogen. Zur Steigerung der Vergleichbarkeit wurde für die Quantifizierung *ein* Programm, nämlich Topas, verwendet.

Grundsätzlich sind jedoch einige potentielle Schwierigkeiten bekannt, vgl. auch [Schmidt 2000]:

- Mineralphasen haben typischerweise mehrere Reflexe. Bei Proben mit vielen, verschiedenen Bestandteilen können sich Überlagerungen von Reflexen, bei gleichen oder sehr ähnlichen Winkeln, auf die Berechnungsqualität auswirken.
- Weiterhin sind Präparationseinflüsse, insbesondere bei Sulfaten, bekannte Probleme. Kristallphasen mit plattigem Habitus neigen zur Vorzugsorientierung (preferred orientation).
- Mit steigenden Phasenanteilen steigt die Berechnungsgüte. Die relativen Fehler wirken sich bei geringen Gehalten stärker aus, da bei diesen nur geringe Reflexintensitäten gemessen werden. Infolge dessen ist eine Unterscheidung zwischen Untergrund und Reflex in diesen Fällen erschwert.
- Bei der Probenvorbereitung ist auf eine gezielte Einstellung der Korngröße zu achten. Korngrößen  $<1\text{ }\mu\text{m}$  sind als kritisch anzusehen, da dies den Übergang zwischen kristallin-messbar und röntgenamorph darstellt.

### **Masseveränderung bei der Thermogravimetrie**

Thermogravimetrische Messungen zeichnet aus, dass ausgehend von geringen Probemassen Umwandlungsvorgänge beobachtet werden. Bei Ansatzgrößen zwischen 20 und 250 mg wird mit Teilproben gearbeitet. Neben der Anforderung an das Probenmaterial, repräsentativ für die Probengesamtheit zu stehen, ist das Auflösevermögen der Messtechnik eine datenqualitäts- und gütebestimmende Größe. Die Masseveränderungen an Feinwaagen werden typischerweise über die elektromagnetische Kraftkompensation detektiert. Bei dieser ist eine Spule räumlich um einen Permanentmagneten angeordnet. Durch Messung des Spulenstroms, welcher notwendig ist, um bei Belastung der Waage eine Gegenkraft zu bilden, kann auf die Masse des Probenträgers geschlossen werden [Baumgartl 2015]. Die Unterscheidbarkeit

zwischen Grundrauschen und mit einer Reaktion, Zersetzung oder Absorption, verbundenen Masseaufnahme profitiert stark von stationären Bedingungen und kontrollierter Gas- und Temperaturführung. Regelmäßig wurden Leermessungen als Nullabgleich durchgeführt, um die notwendige Auftriebskorrektur o.ä. berechnen zu können.

### **Abschätzung der Auswirkungen auf die Untersuchungen**

Die vorstehend beschriebenen Unsicherheiten sind allen Messungen innewohnend. Die Sensitivität der Auswertungsstrategien hierauf ist individuell zu bewerten. Je höher der Berechnungsgrad ist, desto stärker wirkt sich die Fehlerfortpflanzung aus, da zu den Unsicherheiten der zugrunde liegenden Messwerte auch noch die Unsicherheit der Berechnungsverfahren hinzukommt.

Bei den auf Rietveld-Verfeinerungen basierenden Messdaten ist von einer Wiederholgenauigkeit von  $\pm 1-5$  Masse-% auszugehen. Diese setzt sich aus präparativen und programmspezifischen Anteilen zusammen.

Bei Verwertung dieser Messwerte in der Modellierungssoftware Mathematica kommt eine weitere Komponente hinzu. In Abhängigkeit der Anzahl der eingehenden Messwerte einer Datenreihe konnte eine teilweise drastische Sensitivität auf einzelne Ausreißer festgestellt werden. Insbesondere bei Datenreihen mit nur wenigen Messpunkten ist eine solche Tendenz aufgetreten.

Die Untersuchungen, mit welchen das Einbauverhalten von Eisen in die Ye'elimite-Struktur untersucht wurde, basierten auf zwei Messverfahren, der energiedispersiven Röntgenspektroskopie im Rasterelektronenmikroskop in Kombination mit der Auswertung der Peaklagen-Verschiebung in der Röntgendiffraktometrie. Die Messung im REM basiert auf einer imprägnierten Pulverprobe, wodurch erneut die Frage der Repräsentativität von Bedeutung ist, da nur eine endliche Anzahl von Partikeln untersucht wurde. Die Peaklagen-Verschiebung wird in der Röntgendiffraktometrie gemessen und basiert auf einer Verformung des Kristallgitters durch

den Einbau von Fremdatomen in die Phasenstruktur. Bei der Messung wirkt sich insbesondere die Präparation der Probenoberfläche aus. Da der Abstand zwischen Detektor und Probenoberfläche den Winkel der Beugung beeinflusst, wurde die Probenhöhe in regelmäßig durchgeführten Höhenabgleichen bestimmt.

Die thermogravimetrischen Messungen sind stark abhängig von rauscharmen Basislinien. Daher wurden regelmäßig Leermessungen durchgeführt, um physikalische Phänomene wie den thermischen Auftrieb quantifizieren zu können. Darüber hinaus wurde stets manuell die Basislinie betrachtet und bei Bedarf korrigiert. Wiederholungen von Messungen zeigten sehr gute Übereinstimmungen. Zur Kalibrierung der Temperaturnahme wurde das Schmelzverhalten z.B. von Gold herangezogen, welches mit einer Enthalpieänderung verknüpft ist.

Die Berechnungsgrößen sind zwei Werte, die Aktivierungsenergie im Arrhenius-Schema sowie die obere Stabilitätstemperatur. Im Zuge der Berechnung wurden drei Berechnungsverfahren verwendet. Der Aktivierungsenergie sind Unsicherheiten in Höhe von durchschnittlich circa  $\pm 30$  kJ/mol innewohnend. Die obere Stabilitätstemperatur basiert auf den gleichen Messwerten, die auch der Berechnung der Aktivierungsenergie zugrunde liegen. Daher wirkt sich die Wahl des isoconversionalen Berechnungsverfahrens ebenfalls auf die obere Stabilitätstemperatur aus. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Verfahren betragen nicht mehr als 2 °C.



## 6 Prozessentwurf

Basierend auf den durchgeführten Untersuchungen wird nachstehend ein Entwurf für einen Produktionsprozess vorgestellt. In diesen fließen die Untersuchungsergebnisse mit Erfahrungen aus der Produktion von CSA(B)-Zementen zusammen, wodurch eine triale Abschätzung der Einflussgrößen ermöglicht wird. Diese beziehen sich auf die drei großen Felder:

- Material/Stoff-,
- Gas- und
- Energiemanagement

Es konnte gezeigt werden, dass die vorhandene Prozesskette, bestehend aus der Mahlung einer Rohmischung, dem Garbrand im Drehrohrofen, Mahlung des Zementklinkers und die Konfektionierung eines Bindemittels, grundsätzlich geeignet ist. Die vorliegende Arbeit betrachtet vor allem die weitergehenden material- und verfahrenstechnischen Anforderungen.

### Rohmaterial

Generell stellen sich vergleichbare Anforderungen an die Beschaffenheit der (Sekundär-)Rohmaterialien. Da die Prozessführung oxidierend gesteuert wird, ist davon auszugehen, dass beim Verlassen des Drehrohrofens alle Stoffe in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen. Daher sind hinsichtlich chromhaltigen Stoffen die gleichen Überlegungen zu berücksichtigen. Hervorzuheben ist die Ausdehnung der Energiequellen auf niederkalorische, schwefel- und aschereiche Brennstoffe, da zum einen eine geringere Maximaltemperatur erzielt wird und zum anderen Schwefel als substantieller Klinkerbestandteil stets willkommen ist.

Weitergehend wird die Umsetzungsgeschwindigkeit der initialen Rohmehlkomponenten von der benötigten Sintertemperatur und der Rohmehlfeinheit bestimmt. Daher wurden dezidierte Untersuchungen zur Umsetzung einzelner Rohmehlkomponenten

unter spezieller Betrachtung der Feinheit in einer internen Studie [Scholten 2016] durchgeführt. Bei jeweils konstant gehaltenen Temperaturen und Sinterdauern erfolgte die Betrachtung der Phasenbildung der beiden sulfatischen Klinkerphasen Ye'elimit und Ternesit aus den Oxiden und Calciumsulfat-Anhydrit. In beiden Versuchsserien hatte die Feinheit des Calciumsulfat-Anhydrits nur in geringem Maße Auswirkungen auf die Phasenbildung. Bei der Ye'elimit-Bildung ist die Feinheit des Aluminiumoxids entscheidend, bei der Ternesit-Bildung sind die Einflüsse von  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Feinheit als gleichwertig zu betrachten. Die Feinheit der Materialien wurde jeweils zwischen 2000 und 6000  $\text{cm}^2/\text{g}$  nach Blaine (gemäß [DIN EN 196-6]) variiert.

Darüber hinaus sind allgemein weitere Steigerungen der Umsatzraten zu beobachten, wenn die Rohmehlfeinheit weiter erhöht wird. Hierbei konnte die Umsetzung bei sonst unveränderten Sinterparametern verdoppelt werden, wenn die Feinheit von technisch-typischen Rohmehlfeinheiten, d.h. 10 Masse-% auf dem 90  $\mu\text{m}$ -Sieb bzw. 2 Masse-% auf dem 200  $\mu\text{m}$ -Sieb, auf 0 Masse-% auf dem 63  $\mu\text{m}$ -Sieb erhöht wird. Dies zeigt deutlich die Bedeutung der Mikrohomogenität auf, vgl. [Scholten 2017a].

### **Ofengasatmosphäre**

Neben der Phasenbildung sind auch die thermische Stabilität und das Zersetzungsverhalten zu berücksichtigen. Die sulfatischen Klinkerphasen besitzen, im Gegensatz zu den Klinkerphasen des Portlandzements, eine obere Stabilitätstemperatur, deren Überschreitung zu thermischer Zersetzung führt.

Übertragen auf die Prozessführung gilt es daher, die Maximaltemperatur kontrolliert auf einem Niveau einzustellen, welches in Zusammenspiel mit dem Sauerstoffgehalt die Phasenstabilität sicherstellt. Temperaturspitzen sind zu vermeiden, da sie in dieser Prozessphase in einer Spirale der Phasenzersetzung resultieren:

Durch die thermische Zersetzung wird bei den vorherrschenden Temperaturen das Gas  $\text{SO}_2$  freigesetzt, vgl. Kapitel 5.5. Da die beiden Klinkerphasen keine Stabilität gegenüber  $\text{SO}_2$  als Gasbestandteil aufweisen, führen selbst geringe Konzentrationen (unterhalb 1000 bis 5000 ppm, entsprechend 0,1 - 0,5 Vol.-%) zur Phasenzersetzung und der Bildung von Calciumsulfat-Anhydrit, vgl. Kapitel 5.4. Dies führt zu einem inneren Schwefelkreislauf, der im Bereich des Ofeneinlaufs, dem Übergang von Wärmetauscher zum Drehrohr, zu einer Anreicherung bzw. Anlagerung von Anhydrit sorgt.

Dies ist jedoch nur ein Erklärungsmodell auf Basis von Laboruntersuchungen. Die großtechnische Verifizierung ist abzuwarten.

Bezogen auf die Klinkerherstellung in einem Zementwerk müssen folgende Aspekte berücksichtigt und abgewogen werden:

- Die höchsten Temperaturen treten in der Nähe des Hauptbrenners eines Drehrohrofens in der Sinterzone auf. Dort ist der Sauerstoffanteil in der Ofenatmosphäre, in Abhängigkeit des Ausbrandverhaltens des Brennstoffs, am höchsten.
- Es besteht auch die Möglichkeit einer Sauerstoffanreicherung am Hauptbrenner. Durch die bessere Verfügbarkeit von Sauerstoff wird tendenziell die Flammtemperatur erhöht. Bezogen auf die Stabilität der sulfatischen Klinkerphasen sind der erhöhte  $\text{O}_2$ -Partialdruck (positiv) und die steigende Temperatur (negativ) gegenläufig. Ob dem durch gezielte Flammenkonturierung entgegengewirkt werden kann, muss in Werksversuchen geklärt werden. Diese Maßnahme könnte zu einer weiteren Differenzierung der Energiezugaben in Haupt- und Zweitfeuerung führen, da somit erhöhte Brennstoffmengen am Calcinator/Brennkammer oxidiert werden können.

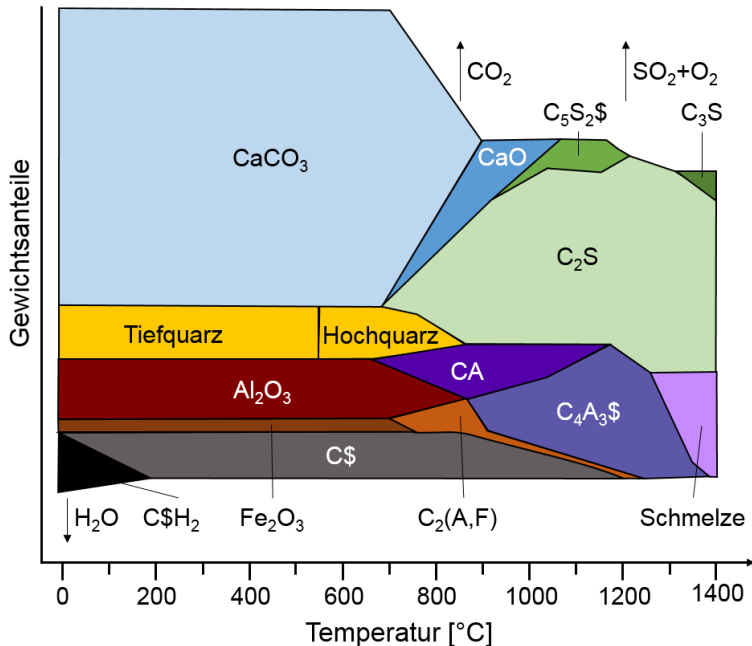
- Ob durch den verminderten Energiebedarf dieser Klinkersorte eine Erhöhung der Produktionsleistung erreicht werden kann, hängt vor allem von der Auslegung der vor- und nachgeschalteten Aggregate (Förder- bzw. Kühlleistung) ab.

Das CSAB-Rohmehl granuliert während des Brandes, wodurch eine effektive Kühlung im Klinkerkühler gewährleistet werden kann. Aufgrund des sehr geringen Schmelzgehaltes ist die Granalienfestigkeit geringer als im Portlandzementklinker. Dies resultiert in verbesserter Mahlbarkeit, wodurch zusätzlich elektrische Energie eingespart werden kann.

### **Mechanismus der Klinkerbildung**

Der Mechanismus der Klinkerbildung im System des Portlandzementklinkers wurde von TELSCHOW [Telschow 2012] ausführlich dargelegt.

Bei der Bildung eines technischen Belit-Ye'elimit-Ternesit-Klinkers verläuft die Phasenbildung gemäß des folgenden Schemas, Abbildung 6.1, in Anlehnung an [Wolter 1985]. In Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Rohmaterialquellen können auch Tone als Quelle des  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zum Einsatz kommen.



**Abbildung 6.1 – Schema der CSAB-Klinkerbildung**

Den Temperaturen lassen sich folgende Teilreaktionen zuordnen.

- Bis 200 °C      Entwässerung des Sulfatträgers (hier Calciumsulfat Dihydrat / beispielsweise „REA-Gips“) über das Zwischenprodukt Calciumsulfat-Halbhydrat zu Calciumsulfat-Anhydrit.
- Bis 700 °C      Modifikationsänderung des  $\text{SiO}_2$ -Trägers („Quarzsprung“), 573 °C. Erhöhung der Oberflächenaktivität.
- 700-900 °C      Entsäuerung von  $\text{CaCO}_3$  unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$ . Bildung von  $\text{C}_2\text{S}$ , CA sowie  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  unter Verbrauch von  $\text{CaO}$  mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 900-1200 °C      Bildung der sulfatischen Klinkerphasen Ternesit ( $\text{C}_5\text{S}_2\$$ ) und Ye’elimit ( $\text{C}_4\text{A}_3\$$ ). Mit steigender Temperatur zunehmender Einbau von Eisen in Ye’elimit-Mischkristall.

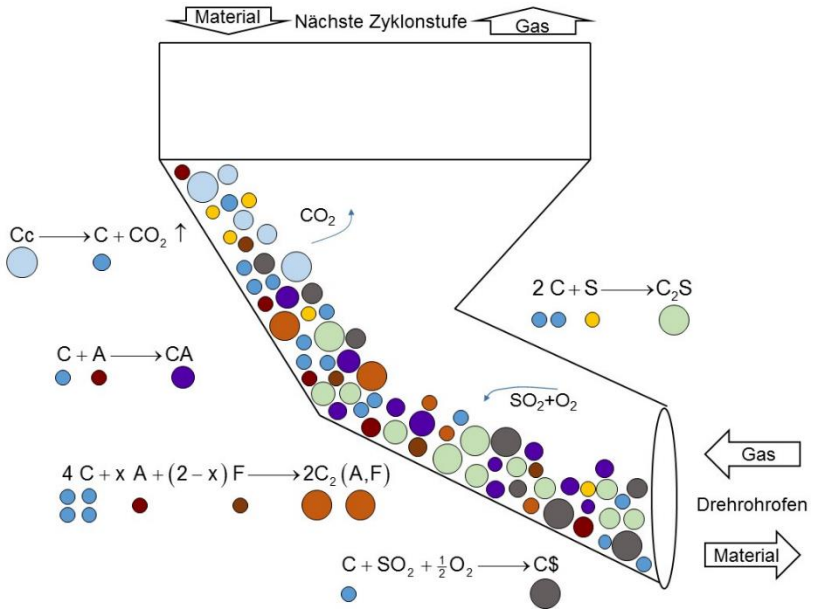
- Ab 1225°C      Beginn der Zersetzung von Ternesit ( $C_5S_2$ ) unter Freisetzung von  $SO_2$  und  $O_2$ .  $C_2S$  als festes Reaktionsprodukt.
- Ab 1300 °C      Beginn der Zersetzung von Ye'elimit ( $C_4A_3$ ) unter Freisetzung von  $SO_2$  und  $O_2$ . Bildung von calciumaluminatisch-ferritscher Schmelze

Während bei der Portlandzementklinker-Bildung keine obere Stabilitätstemperatur existiert, bei deren Überschreitung die Klinkerphasen zersetzt werden, ist das vorliegende System anspruchsvoller. Das Temperaturintervall des Klinkerbrands sollte optimalerweise zwischen 1000 und 1220°C liegen. Besondere Relevanz hat die obere Temperaturgrenze, da die thermische Zersetzung des Ternesits unmittelbar oberhalb dieser Temperatur beginnt.

Die Einordnung der vorstehend beschriebenen Prozesse kann am Beispiel eines technischen Drehrohrofensystems ohne Zusatzfeuerung (Brennkammer bzw. Vorcalcinator) erläutert werden, vgl. Abbildung 3.1. Der Prozess wurde für die Beschreibung in drei Abschnitte unterteilt:

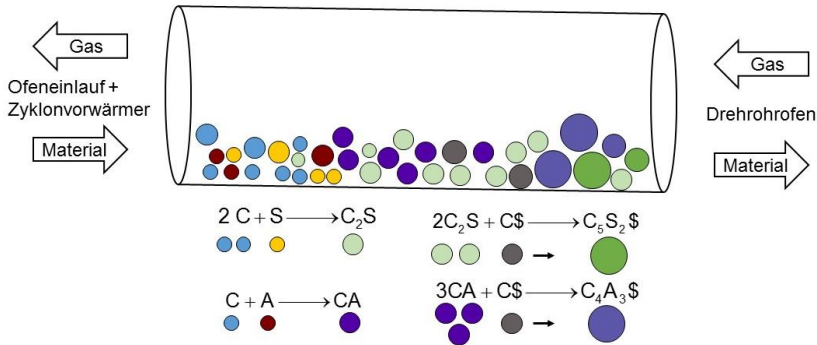
- Unterste Zyklonstufe des Wärmetauschers und Ofeneinlauf
- Vorderer Teil des Drehrohrs
- Hinterer Teil des Drehrohrs mit Hauptbrenner

Das Temperaturniveau in der untersten Zyklonstufe beträgt zwischen 750 und 890 °C. Diese Temperatur ist ausreichend für die Entsäuerung des Kalksteins, wodurch reaktives  $CaO$  für die Umsetzung mit der Kieselsäure ( $SiO_2$ ) zu  $C_2S$  sowie mit der Tonerde ( $Al_2O_3$ ) und Eisenoxid ( $Fe_2O_3$ ) zu  $CA$  sowie  $C_2(A,F)$  zur Verfügung steht. In Abbildung 6.2 ist dies schematisch dargestellt.



**Abbildung 6.2 – Reaktionen in unterster Zyklonstufe und Ofeneinlauf, schematisch**

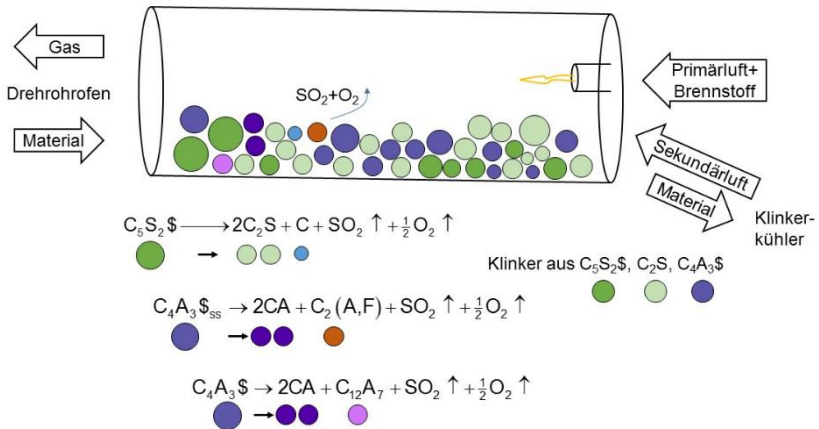
Sobald das Material in das Ofenrohr gelangt, ist die Entsäuerung der Karbonate (Kalkstein und Dolomit) abgeschlossen. Die Temperatur steigt rasch auf circa 1200 °C an. Bei dem gegenüber dem Ofeneinlauf erhöhten Temperaturniveau findet die Bildung von  $C_2S$ ,  $CA$  sowie  $C_2(A, F)$  aus den Oxiden des Rohmehls beschleunigt statt. Aus diesen Zwischenprodukten erfolgt die Bildung der sulfatischen Klinkerphasen Ternesit ( $C_5S_2\$$ ) sowie Ye'elimit ( $C_4A_3\$$ ) unter Verbrauch des Calciumsulfats. Der Sulfatträger bestimmt den Anteil der sulfatischen Klinkerphasen im Klinker. In Abbildung 6.3 sind schematisch die verlaufenden Reaktionen gezeigt.



**Abbildung 6.3 – Reaktionen im vorderen Teil des Drehrohrs, schematisch**

Im Bereich der Flamme des Hauptbrenners ist die Temperatur in Kombination mit der Verweilzeit entscheidend für den Phasenbestand im Klinker. Wie vorstehend in Kapitel 5.5 gezeigt wurde, ist das Zersetzungsverhalten komplex und sowohl von Sauerstoffpartialdruck als auch vom Anteil der Nebenbestandteile abhängig. In Abbildung 6.4 sind die drei Fälle der Phasenzersetzung, entsprechend Formel 5.2 (Ternesit) und Formel 2.3 (Ye'elimit und Ye'elimit-Mischkristall), dargelegt. Das entweichende  $\text{SO}_2$  wird entgegen der Materialrichtung zum Ofeneinlauf / Wärmetauscher transportiert und kann dort mit ungebundenem  $\text{CaO}$  zu  $\text{CaSO}_4$  reagieren.





**Abbildung 6.4 – Reaktionen im hinteren Teil des Drehrohrs, schematisch**

Bei Einhaltung einer Materialtemperatur von 1200 °C entsteht keine calciumaluminatisch-ferritische Klinkerschmelze, wie sie aus dem Portlandzementklinkerbrand bekannt ist, da das Temperaturniveau um circa 200 °C niedriger ist. Die Klinkerschmelze im Portlandzementklinkerbrand hat einen Anteil von circa 20-25 % (entsprechend den Phasen  $\text{C}_x\text{A}_y\text{F}_z$ ) [Locher 2000], [VDZ 2008].

Das Materialbett wird durch die Rotationsbewegung stetig durchmischt. Daher kann von einer partiellen temporären Überhitzung ausgegangen werden, sobald das Material in Flammenrichtung orientiert ist. Dieser Hypothese folgend würde dies eine oberflächliche Schmelzbildung bewirken, wodurch eine Granalienbildung vollzogen wird.

Im Klinkerkühler wird der circa 1200/1250 °C warme Klinker auf circa 100 °C abgekühlt [VDZ 2008]. Es folgen weitere Prozessschritte wie beispielsweise die Mahlung und Konfektionierung des Klinkers zu Zement sowie der Versand.



## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die sulfatischen Klinkerphasen Ye'elimit (Calciumsulfoaluminat) und Ternesit (Calciumsulfosilikat) hinsichtlich ihres Bildungs-, Stabilitäts- und Zersetzungsverhaltens untersucht.

In ausführlichen experimentellen Versuchsserien wurde die Datenbasis für die thermokinetische Modellierung geschaffen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Bildungsreaktionen wurden mit einem an der Technischen Universität Clausthal entwickelten Programm ermittelt, indem Bruttoreaktionsgleichungen in Form von gewöhnlichen Differentialgleichungen an die experimentell gewonnene Datengrundlage approximiert wurden. Im Fokus standen hier die Phasenbildungs- und -zersetzungsreaktionen auf Grundlage verschiedener Eduktphasen.

Für die beiden sulfatischen Klinkerphasen wurden isolierte Messreihen bei Temperaturen zwischen 1050 und 1400 °C quasiisotherm durchgeführt. Die Rohmehlmischungen auf Basis von  $\text{CaCO}_3$  wurden vor der Sinterung in einem Vakuumofen bei einer Temperatur von 650 °C vorentsäuert, wodurch ein sehr reaktiver Weichbrand erzeugt wurde.

Ternesit zeigt hierbei – in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei der hohen Temperatur – eine Stabilität bis circa 1250 °C. Die höchste Rohmehlumsetzung zu Ternesit findet in einem Temperaturbereich zwischen 1100 und 1200 °C statt.

Die Ternesit-Phasenbildung erfolgt unabhängig von den Rohmaterialien stets über das Zwischenprodukt  $\text{C}_2\text{S}$ . Anhand der experimentellen Daten wurde eine thermokinetische Modellierung der einzelnen Bildungs- und Zersetzungsprozesse durchgeführt. Dabei ergaben sich für die drei verschiedenen Eduktzusammensetzungen ( $\text{CS}+\text{C}$ ,  $2\text{C}+\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ) unterschiedlich hohe Aktivierungsenergien. Beim Teilprozess der  $\text{C}_2\text{S}$ -Phasenbildung zeigte sich, dass die Verfügbarkeit von hochreaktivem  $\text{CaO}$  in der

Mischung (2C+S) die Umwandlung zu  $C_2S$  stärker begünstigt als der Aufschluss von  $SiO_2$  in Form des Kettensilikats Wollastonit, CS.

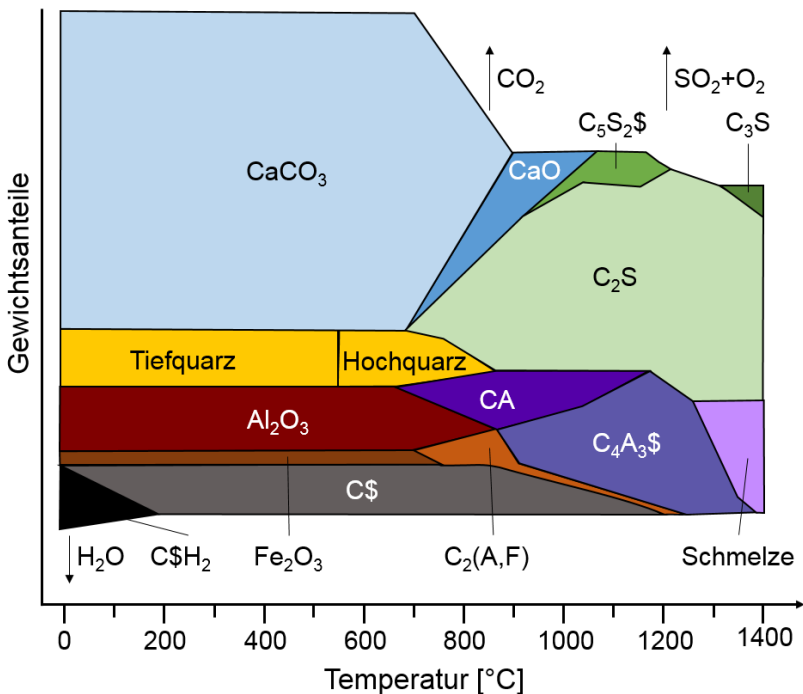
Ye'elimit konnte bei den durchgeführten Brennversuchen bei allen betrachteten Temperaturen (1050 – 1400 °C) gebildet werden. Die höchsten Umsätze konnten bei Temperaturen oberhalb von 1300°C und Sinterdauern >30 min erreicht werden. Die Ye'elimit-Bildung läuft dabei immer über das Zwischenprodukt CA ab.

Zusätzlich wurde das Eiseneinlagerungsverhalten in die Ye'elimit-Struktur mittels EDX quantifiziert. Bei Temperaturen zwischen 1175 und 1300 °C wurden die höchsten Eiseneinlagerungsgehalte ( $x=0,22$ , entsprechend  $C_4A_{2,78}F_{0,22}$ ) verzeichnet. Bei geringen Sinterdauern liegt das Optimum im Bereich 1250 bis 1300°C. Insgesamt ergibt sich somit eine Substitutionsrate von circa 7 % des Aluminiumgehalts. Durch die Eiseneinlagerung wird die Bildung des Ye'elimits in den unteren Temperaturbereichen gefördert. Bei höheren Temperaturen erleichtert die vom Übergang  $Fe^{3+}$ - $Fe^{2+}$  destabilisierte Kristallstruktur jedoch auch die thermische Zersetzung des Ye'elimits. So zeigte eisenhaltiger Ye'elimit,  $C_4A_{2,8}F_{0,2}$ , im Vergleich zu eisenfreiem Ye'elimit,  $C_4A_3$ , eine Zersetzung bei einer circa 100 °C niedrigeren Temperatur.

Untersuchungen zur Bildung der beiden Zielphasen aus CaO, CA und  $C_2S$  in Gegenwart von  $SO_2$ - und  $O_2$ -Gas zeigten, dass als einzig stabiles Reaktionsprodukt das Calciumsulfat-Anhydrit auftritt. Die Bildung von Ye'elimit bzw. Ternesit erfolgte in keinem Experiment dieser Serie. Schon bei Konzentrationen von 0,5 – 1,0 Vol.-%  $SO_2$  in der Ofenatmosphäre wäre demnach keine der beiden sulfatischen Klinkerphasen stabil. Unter Bildung von  $Al_2O_3$  bzw.  $SiO_2$  erfolgte stets die vollständige Umsetzung des Calciumoxids zu  $CaSO_4$ .

Die Phasenstabilität und das Zersetzungsverhalten wurden in Abhängigkeit der Gasatmosphäre (Sauerstoffgehalt) und der Temperaturbehandlung untersucht. Hierfür wurden über thermogravimetrische Messungen experimentelle Rohdaten für eine isoconversionale Auswertung erzeugt. Der Einfluss von Sauerstoff in

der Ofenatmosphäre während der Erwärmung der beiden sulfatischen Klinkerphasen wurde untersucht. Durch circa. 7 Vol.-% Sauerstoff in der Ofenatmosphäre wird, im Vergleich zu Messungen in reiner  $N_2$ -Atmosphäre, die obere Stabilitätstemperatur der Phasen um circa 100 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Weiterhin wird durch diese Sauerstoffanreicherung die Aktivierungsenergie, welche mit der Zersetzung verknüpft ist, von circa 350 auf 600 kJ/mol (Ternesit) bzw. circa 390 auf 720 kJ/mol (Ye'elimit) erhöht.



**Abbildung 7.1 – Schema der CSAB-Klinkerbildung bezogen auf eine definierte Klinkerzusammensetzung mit voreingestelltem CaSO<sub>4</sub>-Anteil**

Die Bildung eines technischen Belit-Ye'elimit-Ternesit-Klinkers verläuft gemäß Abbildung 7.1, Darstellung in Anlehnung an [Wolter 1985]. In Abhängigkeit des zur Verfügung stehenden Rohmaterials kann von den hier gewählten Beispielen abgewichen werden.

## 8 Ausblick

Die Grundlage für die Auslegung von Prozessen sind vertiefte Kenntnisse der thermokinetischen und thermodynamischen Zusammenhänge. In Experimenten kann die Datenbasis für die notwendige Prozessmodellierung gelegt werden. Die Fortschritte im Bereich der Prozessmodellierung, insbesondere auch der Modellierung von technischen Drehrohrofenanlagen für den Zementklinkerbrand, werden eine Verbesserung der Ofenfahrweise ermöglichen. Die ortsaufgelöste Modellierung der Material- sowie Gasverteilung und der Temperaturverteilung innerhalb einer Drehrohrofenanlage zur Zementherstellung erlaubt den Transfer von thermokinetischen Daten in die Praxis [Wendelstorf 2016][S. 203-204]. Für die Validierung der Modelle unverzichtbar werden Messungen an technischen Anlagen sein, da die Dynamik dieser Systeme über stationäre Laborexperimente nicht hinreichend parametrisiert werden kann. Die Realisierung entsprechender Messungen wird Aufgabe zukünftiger Ingenieure und Forscher im Anlagenbau sein.

Bei der Übertrag- sowie Kombinierbarkeit von Versuchsergebnissen verschiedener Forschergruppen sind häufig Inkonsistenzen aufgefallen. Dies liegt zum Teil daran, dass die Messgrößen und Versuchsbedingungen nur undeutlich beschrieben werden. Zur Vergrößerung des Datenbestandes wäre es wünschenswert, wenn die Auswirkungen unterschiedlicher experimenteller Rahmenbedingungen weiter aufgeklärt würden. Es treten Unterschiede auf bei der Wahl des Brennaggregats, der gewählten Gasatmosphäre, der Materialvorbereitung sowie der Materialreinheit. Bei der Auswertung wurde über den Arbeitskreis Rietveld [AK Rietveld 2010] ein Gremium geschaffen, welches auf eine Verbesserung der Vergleichbarkeit von Ergebnissen in der quantitativen Röntgenanalytik hinwirkt.

Die Versuche zur Abscheidung von  $\text{SO}_2$  auf den Rohmaterialien und Klinkerphasen müssen verfeinert werden, indem die Konzentration

von  $\text{SO}_2$  in einem kontrollierten, pseudo-technischen Ofengas feinschrittig dosierbar gemacht wird.

Die Phasenstabilität der Klinkersysteme beim Vorhandensein von Phosphaten (z.B. aus Sekundärstoffen) fügt den hier vorgestellten Phasendiagrammen weitere hinzu. Diese Erweiterung hat das Potential, die Lage der Gleichgewichte drastisch zu verschieben, da weitere Phasen gebildet bzw. stabilisiert werden können.

Die Bewertung der Reaktivität und technischen Eignung von Klinkern aus der Produktion mit unterschiedlichen Prozessphasen wird an anderer Stelle erfolgen. Insbesondere die Prozesswirkung von Nebenbestandteilen, beispielsweise Eisen, ist derzeit Gegenstand von Untersuchungen an anderer Stelle.

Unmittelbarer Anknüpfungspunkt an diese Arbeit könnte die Erweiterung der Modellierung auf das System der eisenhaltigen Ye'elimit sein. In Kapitel 5.3 wurde die Abhängigkeit der Aluminiumsubstitution durch Eisen im Ye'elimit in Abhängigkeit der Temperatur und Sinterdauer aufgeklärt. Indem diese Abhängigkeit der Eiseneinlagerung in den Ye'elimit-Mischkristall in einen Modellierungsparameter überführt wird, sollte das Bildungsverhalten über die intermediären Phasen der eisenhaltigen Calciumaluminat(ferrit)e beschrieben werden können.

Die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen, welche hinter der Phasenbildung und Zersetzung stecken, konnten noch nicht abschließend geklärt werden. Insbesondere die Abläufe bei der Phasenbildung der sulfatischen Phasen können Gegenstand weiterer Arbeiten sein. Die Wirkung weiterer Gasspezies ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ) wurde in den durchgeführten Versuchen ebenfalls ausgeklammert.

Insbesondere die Stabilisierung gegenüber thermischer Zersetzung der Klinkerphasen (in Folge der Flammstrahlung beim technischen Brand) wird die Aufgabe zukünftiger Forschungsvorhaben sein. Hierbei gilt das Augenmerk auch der Reaktivität von modifizierten Klinkerphasen.



## 9 Literaturverzeichnis

- AK Rietveld 2010 AK Rietveld (2010) Methodical procedure for Rietveld analysis In: ZKG International 7-8/2010. S. 20
- Ali 1994 Ali, M. M. et al. (1994) Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate. In: Cement and Concrete Research 24 (4), S. 715–720.
- Altun 1999 Effect of CaF<sub>2</sub> and MgO on sintering of cement clinker. In: Cement and Concrete Research 29 (11), S. 1847–1850.
- Andac 1994 Andac, O.; Glasser, F. P. (1994) Polymorphism of calcium sulphoaluminate (Ca<sub>4</sub> Al<sub>6</sub> O<sub>16</sub> SO<sub>3</sub>) and its solid solutions. In: Advances in Cement Research 6 (22), S. 57–60.
- Anton Paar 2013 Anton Paar (2013) Broschüre zu HTK 1200N High-Temperature Oven Chamber, 2013. S. 1-2
- Aranda 2013 Aranda, M.; La Torre, A. G. de (2013) Sulfoaluminate cement. In: Eco-Efficient Concrete: Elsevier, S. 488–522
- Atkins 1990 Atkins, P. W.; Paula, J. de (1990) Physikalische Chemie, Wiley-VCH, S. 703-754.
- Bauer 2014 Bauer, O (2014) Entwicklung eines kalkhydratbasierenden Granulates zur trockenen Rauchgasreinigung in der Seeschifffahrt. Diplomarbeit, 2014. S. 34-36.
- Baehr 2012 Baehr, H. D., Kabelac, S. (2012) Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen, Springer, 15. Auflage. S. 1-42.
- Bernardo 2000 Bernardo, G. et al. (2000) Calcium Sulphoaluminate Cements Made from Fluidized Bed Combustion Wastes Proceedings of Waser Materials in Construction: Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, 2000, S. 750–758
- Bohne 2016 Bohne, T.; Wolter, A. (2016) Granulometrische Simulation und Optimierung von Portlandkalksteinzementen. Dissertation, 2016. S. 34-45
- Buchwald 2006 Buchwald, A. et al. (2006) Geopolymer binders – Interdependence of composition, structure and properties. Beitrag in Workshop 18.-19. September 2006, Weimar, S. 37-42.
- Bullerjahn 2014 Bullerjahn, F. et al. (2014) Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker. In: Cement and Concrete Research 59, S. 87–95.

- Bullerjahn 2015 Bullerjahn, F.; Ben Haha, M.; Scrivener, K.L. (Hg.) (2015) Iron solid solutions of ye'elimite -Effect on reactivity, Konferenzbeitrag 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, China, Oktober 2015.
- Butt 1980 Butt, J. B. (1980) Reaction kinetics and reaction design, Dekker, 1980. S. 1-106
- Chou 1981 Chou, K.S. (1981) Formation of Calcium Aluminates in the Lime Sinter Process, Vol. 11, No. 2. S. 167-174.
- Cuesta 2012 Cuesta, A. et al. (2012) Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants. In: Cement and Concrete Research 42 (4), S. 598–606.
- Dayal 1967 Dayal, R. R.; Glasser, F. P. (1967) Phase relations in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Edited by G. H. Stewart Academic Press, New York 1967. In: Sci Ceram. 3, 1967, S. 191–214.
- Deolalkar 2015 Deolalkar, S.P. (2015) Designing Green Cement Plants, Elsevier 2015. S. 59-136.
- Dickens 1971 Dickens, B., Brown, W.E. (1971), The crystal structure of  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  (Silico-Carnotite), Tschermaks Petr. Mitt, Ausgabe 16. S. 1-27.
- Dienemann 2013 Dienemann, W. et al. (2013) Belite-Calciumsulfoaluminate-Ternesite (BCT) - a new low-carbon clinker technology. In: Cement International, 2013 (4), S. 2-10.
- Eichler 2007 Eichler, J. (2007) Physik – Grundlagen für das Ingenieurstudium – kurz und prägnant, vieweg Verlag, 2007. S. 239-267.
- Fähling 2013 Fähling, D. (2013) Stickoxid-Minderung im Bypassgasstrom von Drehöfen der Zementindustrie. Zugl.: Clausthal, Techn. Univ., Diss., 2013. 1. Aufl. Clausthal-Zellerfeld: Papierflieger-Verl. S. 32-35.
- Freyer 2011 Freyer, D. (2011) Bauen im Salz. In: GDCh - die Aktuelle Wochenschau Bauen und Chemie, 2011 (10). S. 1-2.
- Gartner 2004 Gartner, E. (2004) Industrially interesting approaches to "low- $\text{CO}_2$ " cements. In: Cement and Concrete Research 34 (9), S. 1489–1498.
- Gartner 2017 Gartner, E.; Sui, T. (2017) Alternative cement clinkers. Befindlich in Druck: Cement and Concrete Research.
- Glasser 2001 Glasser, F. P.; Zhang, L. (2001) High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. In: Cement and Concrete Research 31 (12), S. 1881–1886.
- Gutt 1967 Gutt, W.; SMITH, M. A. (1967) Studies of Sub-System  $\text{CaO-CaO.SiO}_2\text{-CaSO}_4$ . In: Transactions of the British Ceramic Society 66, 1967, S. 557–567.

- Gutt 1971 Gutt, W.; SMITH, M. A. (1971) Calciumfluorid als Mineralisator beim Zement/Schwefelsäure-Prozess, In: Cem. Techno., 1971 (2), S. 9-14
- Hargis 2014 Hargis, C. W. et al. (2014) Calcium Sulfoaluminate Sodalite ( $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ ) Crystal Structure Evaluation and Bulk Modulus Determination. In: J. Am. Ceram. Soc. 97 (3), S. 892–898.
- Hoppe 2017 Hoppe, A. (2017) Periodensystem der Elemente Molmassen nach IUPAC April 2008. Online verfügbar unter [www.periodensystem.info](http://www.periodensystem.info), zuletzt geprüft am 08.02.2017.
- Horkoss 2011 Horkoss, S. et al. (2011) Influence of the clinker  $\text{SO}_3$  on the cement characteristics. In: Cement and Concrete Research 41 (8), S. 913–919.
- Idrissi 2010 Idrissi, M. et al. (2010) Characterisation of iron inclusion during the formation of calcium sulfoaluminate phase. In: Cement and Concrete Research 40 (8), S. 1314–1319.
- Iftekhar 2008 Iftekhar, S. et al. (2008) Phase formation of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  from  $\text{CaCO}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder mixtures. In: Journal of the European Ceramic Society 28 (4), S. 747–756.
- Janotka 2003 Janotka, I. et al. (2003) The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement. In: Cement and Concrete Research 33 (4), S. 489–497.
- Kacimi 2009 Kacimi, L. et al. (2009) Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. In: Cement and Concrete Research 39 (7), S. 559–565.
- Kaprálík 1986a Kaprálík, I. et al. (1986a) Subsolidus Phase Relations in the System  $\text{CaO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO}$ – $\text{CaSO}_4$ – $\text{K}_2\text{SO}_4$  at  $950^\circ\text{C}$  in Air Referred to Sulphoaluminate Cement Clinker, In: Br. Ceram Trans. J., 85, 1986, S. 107-110.
- Kaprálík 1986b Kaprálík, I.; Hanic, F. (1986b) Phase Changes in the System  $\text{CaO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO}$ – $\text{CaSO}_4$ – $\text{K}_2\text{SO}_4$  in Air up to  $1300^\circ\text{C}$  referred to Sulphoaluminate Cement Clinker, In: Br. Ceram Trans. J., 85, 1986, S. 131-136.
- Khawam 2006 Khawam, A.; Flanagan, D. R. (2006) Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. In: The journal of physical chemistry. B 110 (35), S. 17315–17328.
- Kim 2004 Kim, Y.-M.; Hong, S.-H. (2004) Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of  $\beta$ -Dicalcium Silicate. In: Journal of the American Ceramic Society 87 (5), S. 900–905.
- Kolovos 2005 Kolovos, K. et al. (2005) SEM examination of clinkers containing foreign elements. In: Cement and Concrete Composites 27 (2), S. 163–170.

- Li 2014 Li, X. et al. (2014) Kinetics of calcium sulfoaluminate formation from tricalcium aluminate, calcium sulfate and calcium oxide. In: Cement and Concrete Research 55, S. 79–87.
- Lide 2009 Lide, D. R. (2009) CRC handbook of chemistry and physics A ready-reference book of chemical and physical data. 90th ed. 2009-2010. Boca Raton, Fla: CRC Press.
- Liu 2002 Liu, X. et al. (2002) Influence of MgO on the formation of  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  and  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  minerals in alite-sulphoaluminate cement. In: Cement and Concrete Research 32 (7), S. 1125–1129.
- Locher 2000 Locher, F.W. (2000) Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau+Technik, S. 17-26.
- Ludwig 2015 Ludwig, H.-M., Zhang, W. (2015) Research review of cement clinker chemistry. In: Cement and Concrete Research 78, S. 24-37
- Ma 2013 Ma, S. et al. (2013) Alite-ye'elimite cement Synthesis and mineralogical analysis. In: Cement and Concrete Research 45, S. 15–20.
- Mackenzie 1978 Mackenzie, K. J.; Hadipour, N. L. (1978) Formation Kinetics of Portland Cement Clinker Phases I - Tricalcium Aluminate, II - Tetracalcium Aluminoferrite, III. beta-Dicalcium Silica and Tricalcium Silicate, Januar 1978, S. 88-92; 162-167; 168-172..
- Moore 1976 Moore, A. E. (1976), In: Cement Technology 85, 1976 (7), S. 134.
- Möller 2011 Möller, H. (2011), Celitement – Konzept, Herstellung und Eigenschaften, In: VDZ Technisch-Wissenschaftliche Tagung 2011.
- Odler 2000 Odler, I. (2000) Special Inorganic Cements, Juni 2000, CRC Press. S. 50-62.
- Palm 2009 Palm, S. (2009) Optimierung der Raumausfüllung und der Komponentenverteilung von Multikompositzementen. Dissertation, Juni 2009, S. 89-91.
- Philips 1959 Phillips, B.; Muan, A. (1959) Phase equilibriums in the system calcium oxide-iron oxide-silica in air. In: J. Am. Ceram. Soc 42, 1959 (9), S. 413–423.
- Pliego-Cuervo 1978 Pliego-Cuervo, Y. B.; Glasser, F. P. (1978) Role of sulphates in cement clinkering The calcium silicosulphate phase. In: Cement and Concrete Research 8 (4), S. 455–459.
- Pryce 1972 Pryce, M. W. (1972) Calcium sulphosilicate in lime-kiln wall coating. In: Mineralogical Magazine 38, Dezember 1972, S. 968–971.

- Puertas 1995 Puertas, F. et al. (1995) Kinetics of the thermal decomposition of  $C_4A_3S$  in air. In: Cement and Concrete Research 25 (3), S. 572–580.
- Quillin 2001 Quillin, K. (2001) Performance of belite–sulfoaluminate cements. In: Cement and Concrete Research 31 (9), S. 1341–1349.
- Raina 1998 Raina, K.; Janakiraman, L. (1998) Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy. Communicated by F. Massazza. In: Cement and Concrete Research 28 (8), S. 1093–1099.
- Rickert 2015 Rickert, J. (2015) Alternative Bindemittelkonzepte – ein Überblick. Konferenzbeitrag (Vortrag) VDZ-Jahrestagung Zement, Düsseldorf, 23.09.2015.
- Riedel 2004 Riedel, E. (2004) Anorganische Chemie, Verlag Walter de Gruyter, 6. Auflage 2004.
- Sahu 1994 Sahu, S.; Majling, J. (1994) Preparation of sulfoaluminate belite cement from fly ash. In: Cement and Concrete Research 24 (6), S. 1065–1072.
- Schmidt 2000 Schmidt, R.; Pöllmann, H. (2000) Quantification of Calcium Sulpho-Aluminate Cement by Rietveld Analysis. In: MSF 321-324, S. 1022–1027.
- Schmitt 2016 Schmitt, M. (2016) Überprüfung der Temperaturverteilung im Labormuffelofen HTC 03-16 an der TU Clausthal. Bericht im Modul Prüfverfahren Keramik, 2016, S. 8-16.
- Scholten 2016 Scholten, T. (2016) Influence of raw material properties on BCT clinker formation, Vortrag im HeidelbergCement Technology Center. Leimen, 13.01.2016.
- Scholten 2017a Scholten, T. et al. (2017a) Vorhersage des Sinterverhaltens von Portlandzement-Rohmehlen durch Kenntnis der Rohmehlhomogenität. In: Cement International 59, 2017 (1), S. 64–69.
- Schupp 2016 M.E. SCHUPP INDUSTRIEKERAMIK GMBH & CO. KG (2016) PTCR-Handbuch. 2016, S. 2-11.
- Singh 1990 Singh, V. K. et al. (1990) Formation Kinetics of Calcium Aluminates. In: J American Ceramic Society 73 (4), S. 872–876.
- Sipusic 2011 Sipusic, Juraj; Ukrainczyk, Neven, Dopar, Marina (Hg.) (2011) Iron-Aluminium solid solution in Klein's Compound. SEM 2011. Zagreb, Croatia, 26.-28. Oktober Faculty of Chemical Engineering and Technology, S. 333-339.
- Solidia 2013 Solidia Technologies (2013) Whitepaper Solidia Cement. New Jersey.

- Tas 1998 Tas, A. C. (1998) Chemical Preparation of the Binary Compounds in the Calcia–Alumina System by Self-Propagating Combustion Synthesis. In: J American Ceramic Society 81, 1998 (11), S. 2853–2863.
- Taylor 1990 Taylor, H. F. (1990) Cement chemistry. London: Academic Pr, S. 15-22.
- Telschow 2012 Telschow, S. et. al. (2012) Clinker Burning Kinetics and Mechanism, Dissertation an der Technical University of Denmark, DTU, 2012.  
ement formation – a success story in a black box: High Temperature Phase Formation of Portland Cement Clinker.
- Thomas 1983 Thomas, N. L.; Double, D. D. (1983) The hydration of Portland cement, C3S and C2S in the presence of a calcium complexing admixture (EDTA). In: Cement and Concrete Research 13 (3), S. 391–400.
- Törnebohm 1897 Törnebohm, A. E. (1897) Die Petrographie des Portlandzements. In: Tonindustrie-Zeitung 21, 1897, 1148-1151, 1157-1159.
- Touzo 2013 Touzo, B. et al. (2013) Phase compositions and equilibria in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$  system, for assemblages containing ye'elimite and ferrite  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{O}_5$ . In: Cement and Concrete Research 54, S. 77–86.
- Turriziani 1966 Turriziani, R., Massazza, F. (1966) Equilibrium in the solid state in the ternary system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ . In: Ann. Chim. (Rome), Jahrgang 56 Ausgabe 10. S. 1172-1180.
- Unsel 2014 Unsel, J. (2014) Untersuchung der inneren Kornverteilung von binären und ternären Kompositzelementen. Masterarbeit, 2014.
- Unsel 2016 Unsel, J.; Wolter, A. (2016) Neues Analyseverfahren zur Untersuchung der "inneren" Kornverteilung von Multikompositzelementen. In: Cement International 14, 2016 (6), S. 60–66.
- Upadhyay 2006 Upadhyay, S. (2006) „Chemical Kinetics and Reaction Dynamics“, Springer. S. 135-139
- VDZ 2008 VDZ (2008) Zement-Taschenbuch. 51. Aufl. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik.
- VDZ 2017 VDZ (2017) A2. Klinker- und Zementproduktion, Klinkerfaktor Wichtige Daten auf einen Blick. Unter Mitarbeit von Johannes Ruppert und Manuel Mohr. Online verfügbar unter <https://www.vdz-online.de/publikationen/zahlen-und-daten/a-wichtige-daten-auf-einen-blick/>, zuletzt geprüft am 07.02.2017.

- Vyazovkin 2015 Vyazovkin, S. (2015) Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. Cham: Springer International Publishing, S. 27-62.
- Wang 2014 Wang, Q. et al. (2014) Relation between reactivity and electronic structure for  $\alpha$ -L-,  $\beta$ - and  $\gamma$ -dicalcium silicate A first-principles study. In: Cement and Concrete Research 57, S. 28–32.
- WBCDS 2009 WBCDS (2009) Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050, International Energy Agency.
- Weisweiler 1980 Weisweiler W., Ahmed, S.J. (1980) Kinetik der Festkörperreaktionen im System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , In: ZKG 2/1980, 33. Jahrgang. S. 84-89.
- Wendelstorf 2016 Wendelstorf, J. (2016) Prozessmodellierung in der Hochtemperaturverfahrenstechnik, Habilitation an der Technischen Universität Clausthal, 2016.
- Wolter 1982 Wolter, A. (1982) Zur Bildung und Stabilität von Tricalciumsilikat und Aliten. Erschienen als Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 3092 der Fachgruppe Bau/Steine/Erden, Westdeutscher Verlag, 1982. S. 6-11
- Wolter 1985 Wolter, A. (1985) Einfluss des Ofensystems auf die Klinkereigenschaften, ZKG 10/1985, 38. Jahrgang, 1985. S. 612-614.
- Wolter 2005 Wolter, A. (2005) Belitzemente und energiearme Klinker/Belite cements and low-energy clinker. In: Cement International, 2005 (6), S. 107–117.
- Zajac 2016 Zajac, M. et al. (2016) Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements. In: Cement and Concrete Research 84, S. 62–75.
- DIN EN 196-6:2010 DIN EN 196-6, 2010 Prüfverfahren für Zement - Teil 6: Bestimmung der Mahlfineheit.
- DIN EN 197-1:2011 DIN EN 197-1, 2011 Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement.
- DIN EN 197-1:2014 Entwurf DIN EN 197-1, 2014 Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement.





# 10 Verzeichnisse

## 10.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 – Einordnung der BCT-Zementklinker im quaternären System CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaSO <sub>4</sub> .....	9
Abbildung 2.2 – Phasendiagramm CaO-SiO <sub>2</sub> [Phillips 1959] .....	10
Abbildung 2.3 – Ausschnitt des ternären Phasendiagramms CaO-SiO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> , reproduziert nach [Gutt 1967] .....	11
Abbildung 2.4 – Ternäres Phasendiagramm CaO-C\$-C <sub>2</sub> S, reproduziert nach [Gutt 1967] .....	11
Abbildung 2.5 – Ternäres Phasendiagramm CaO-SO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei T=1200 °C, reproduziert nach [Turriziani 1966] und erweitert .....	12
Abbildung 2.6 – Ternäres Phasendiagramm CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Dayal 1967] .....	14
Abbildung 2.7 – Schnitt im quaternären System CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> , eigene Darstellung .....	14
Abbildung 2.8 – Ternäres Kompatibilitätssystem CF-CA-C\$ - Visualisierung der Mischkristallbildung, eigene Darstellung .....	15
Abbildung 2.9 – Räumliche Darstellung des quaternären Systems C <sub>2</sub> S-C\$- CA-C unterhalb der C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$-Zersetzungstemperatur, eigene Darstellung, basierend auf [Kaprálik 1986b] .....	19
Abbildung 2.10 – Räumliche Darstellung des quaternären Systems C <sub>2</sub> S-C\$- CA-C oberhalb der C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$-Zersetzungstemperatur, eigene Darstellung .....	21
Abbildung 2.11 – Thermogravimetrische Messung eines Materials bei verschiedenen Heizraten .....	25
Abbildung 2.12 – Zeitabhängigkeit der Reaktion in Modellkinetik .....	29
Abbildung 2.13 – „Arrhenius-Plot“ in der Modellkinetik .....	30
Abbildung 3.1 – Orientierung im BCT-Klinker-Brennprozess .....	38
Abbildung 4.1 – Messergebnis Röntgenmessung im Programm Topas .....	41
Abbildung 4.2 – Schematischer Aufbau Thermogravimetrie .....	43
Abbildung 4.3 – Messergebnis der Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektroskopie am Beispiel von Calciumsulfat-Dihydrat .....	44
Abbildung 4.4 – Messergebnis der Thermogravimetrie unter SO <sub>2</sub> -Gas .....	46
Abbildung 4.5 – Messergebnis der EDX-Messung .....	47
Abbildung 4.6 – Anwendung der vorstehenden Filter .....	48
Abbildung 4.7 – Messergebnis der EDX-Messung „Fe-haltiger Ye’elimt“ ...	48
Abbildung 5.1 – Phasenbild nach 48h – System 3CA+C\$ .....	51
Abbildung 5.2 – Phasenbild nach 48h – System 3C+2,75A+0,25F+C\$ .....	52
Abbildung 5.3 – Phasenbild nach 48h – System 2C <sub>2</sub> S+C\$ .....	53
Abbildung 5.4 – Phasenbild Ternesit im Materialsystem EB .....	55
Abbildung 5.5 – Phasenbild Belit und Anhydrit im Materialsystem EB .....	56
Abbildung 5.6 – Ternäres Diagramm EB .....	56
Abbildung 5.7 – Modellierung des Reaktionsverlaufs, .....	60
Abbildung 5.8 – Vergleich von gemessenen und modellierten Phasenanteilen .....	61

Abbildung 5.9 – Temperaturabhängigkeit der Ternesit-Bildung .....	63
Abbildung 5.10 – Temperaturabhängigkeit weiterer Reaktionen .....	64
Abbildung 5.11 – Phasenbestand der Edukte bei Ye'elimit-Bildung .....	66
Abbildung 5.12 – Phasenbestand von Ye'elimit bei der Bildung .....	67
Abbildung 5.13 – Sinterung von Rohmehl $3\text{CA}+\text{C}\$, \vartheta=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	68
Abbildung 5.14 – Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Rohmehl $3\text{CA}+\text{C}\$$ .....	69
Abbildung 5.15 – Modellierung des Reaktionsverlaufs, oben $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , unten $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	70
Abbildung 5.16 - Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Rohmehl $3\text{C}+3\text{A}+\text{C}\$$ .....	71
Abbildung 5.17 – Temperaturabhängigkeit der modifizierten Geschwindigkeitskonstanten, Rohmehl $3\text{C}+3\text{A}+\text{C}\$$ .....	72
Abbildung 5.18 – Sinterdauer für identischen Umsatz .....	74
Abbildung 5.19 – REM-Aufnahme von Fe-reichen Klinker .....	76
Abbildung 5.20 – Verschiebung des Ye'elimit-Hauptpeaks durch Eiseneinlagerung .....	78
Abbildung 5.21 – Veränderung der Reflexlage im Mischkristall $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\text{SS}$ .....	79
Abbildung 5.22 – Korrelation des Eisengehaltes mit den Gitterparametern .....	80
Abbildung 5.23 – Isochrone Schnitte bei $t=20\text{ min}$ .....	81
Abbildung 5.24 – Ye'elimit-Gehalt nach 48h Sinterung .....	82
Abbildung 5.25 – Verhältnis der Ye'elimit-Modifikationen .....	83
Abbildung 5.26 – Verhältnis der Ye'elimit-Modifikationen .....	84
Abbildung 5.27 – Ternäres Kompatibilitätsdiagramm $\text{CF}-\text{CA}-\text{C}\$$ .....	86
Abbildung 5.28 – Ternäres System $\text{CaO}-\text{O}_2-\text{SO}_2$ , Darstellung nach eigenen Messungen .....	88
Abbildung 5.29 – Begasung von CA .....	89
Abbildung 5.30 – Stabilitätsfelder im System $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{SiO}_2-\text{O}_2$ , eigene Darstellung, nach [Gutt 1967] und eigenen Messungen .....	92
Abbildung 5.31 – Zersetzung von Ternesit unter verschiedenen Gasatmosphären .....	95
Abbildung 5.32 – Gleichgewichtslage $\text{SO}_3-\text{SO}_2+\text{O}_2$ , reproduziert nach [Riedel 2004][S.307] .....	96
Abbildung 5.33 – Aktivierungsenergie für Zersetzung von Ternesit .....	97
Abbildung 5.34 – Aktivierungsenergie für Zersetzung von Ye'elimit .....	98
Abbildung 5.35 – Thermischer Shift durch Variation der Heizrate .....	99
Abbildung 5.36 – Extrapolationen im Arrhenius-Plot .....	99
Abbildung 5.37 – Obere Stabilitätstemperaturen sulfatischer Phasen .....	100
Abbildung 5.38 – Zersetzungsverhalten eisenhaltiger Ye'elimit .....	102
Abbildung 5.39 – Thermische Zersetzung sulfatischer Phasen .....	103
Abbildung 6.1 – Schema der CSAB-Klinkerbildung .....	117
Abbildung 6.2 – Reaktionen in unterster Zyklonstufe und Ofeneinlauf, schematisch .....	119
Abbildung 6.3 – Reaktionen im vorderen Teil des Drehrohrs, schematisch .....	120
Abbildung 6.4 – Reaktionen im hinteren Teil des Drehrohrs, schematisch .....	121

Abbildung 7.1 – Schema der CSAB-Klinkerbildung bezogen auf eine definierte Klinkerzusammensetzung mit voreingestelltem $\text{CaSO}_4$ -Anteil .....	125
--	-----

## 10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 – Rohstoffbedingte $\text{CO}_2$ -Last der Klinkerphasen, berechnet nach [Hoppe 2017] .....	4
Tabelle 2.2 – Rohstoffbedingte $\text{CO}_2$ -Emissionen typischer Zemente .....	5
Tabelle 2.3 – Klinkerfaktor in Deutschland [VDZ 2017] .....	6
Tabelle 2.4 – Klinkerfaktor .....	7
Tabelle 2.5 – Parameter für isoconversionale Gleichungen .....	26
Tabelle 4.1 – Messparameter Batchversuche .....	41
Tabelle 4.2 – Messparameter STA-Messung .....	42
Tabelle 4.3 – Messparameter Reaktandgas TG .....	45
Tabelle 4.4 – Filtereinstellungen für EDX-Analytik .....	47
Tabelle 5.1 – Arrhenius-Parameter .....	63
Tabelle 5.2 – Massezunahme durch Begasung mit $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$ -Gas .....	90
Tabelle 5.3 – Materialdatenblätter eisenhaltiger Ye'elimit-Proben .....	101
Tabelle 5.4 – Übersicht der Versuche .....	108

## 10.3 Formelverzeichnis

Formel 2.1 – Klinkerfaktor .....	6
Formel 2.2 – Zersetzung von $\text{C}_3\text{S}$ .....	10
Formel 2.3 – Thermische Zersetzung von $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x$ -Mischkristallen .....	16
Formel 2.4 – Analyse von technischem Belit, nach [Taylor 1990] .....	17
Formel 2.5 – Reaktion zwischen $\text{C}_5\text{S}_2$ und $\text{C}_3\text{A}$ oberhalb von $1180^\circ\text{C}$ .....	18
Formel 2.6 – Reaktion von $\text{C}_3\text{S}$ mit Ye'elimit unter $1180^\circ\text{C}$ .....	20
Formel 2.7 – Reaktion von $\text{C}_3\text{S}$ mit Ye'elimit oberhalb $1180^\circ\text{C}$ .....	20
Formel 2.8 – Berechnungsvorschriften isoconversionaler Methoden .....	26
Formel 2.9 – Berechnung der Umsatzvariablen .....	28
Formel 2.10 – Berechnung des Reaktionsmodells .....	28
Formel 2.11 – Plot von Reaktionsmodell gegen die Zeit .....	29
Formel 2.12 – Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Arrhenius-Gleichung .....	30
Formel 2.13 – Modellhafte Reaktion, Möglichkeit der Hin- und Rückreaktion .....	33
Formel 2.14 – Geschwindigkeitsgesetz für Elementarreaktionen, allgemeine Form .....	33
Formel 2.15 – Reaktionsgeschwindigkeit, allgemeine Form .....	33
Formel 2.16 – Kinetik-Differenzialgleichungen für die Reaktion von drei Substanzen A, B, C .....	34
Formel 5.1 – Reaktionsgleichung Ternesit-Bildung .....	54
Formel 5.2 – Reaktionsgleichung Ternesit-Zersetzung .....	55
Formel 5.3 – Reaktionsgleichung Ternesit-Bildung – System CS+C .....	57

---

Formel 5.4 – Reaktionsgleichung Ternesit-Bildung – System $2C+S$ .....	57
Formel 5.5 – Modifizierte Reaktionsgleichung zur Ternesit-Bildung .....	58
Formel 5.6 – Reaktionsgleichung Ye’elimit-Bildung aus Calciumaluminat...65	
Formel 5.7 – Reaktionsgleichung Zersetzung von $C\$$ .....	68
Formel 5.8 – Reaktionsgleichung Schmelzen von $CA$ .....	68
Formel 5.9 – Bildung von Monocalciumaluminat .....	70
Formel 5.10 – Einheit der Geschwindigkeitskonstanten .....	71
Formel 5.11 – Modifizierte Arrhenius-Gleichung.....	71
Formel 5.12 – Bragggleichung.....	77
Formel 5.13 – Reaktionsgleichung Ye’elimit-Synthese Gas .....	88
Formel 5.14 – Reaktionsgleichung Ternesit-Synthese Gas .....	89
Formel 5.15 – Reaktionsgleichung $CA+SO_2+O_2$ .....	90
Formel 5.16 – Zersetzung von Ternesit unter $SO_2$ -Gas.....	91
Formel 5.17 – Kompatibilität von Calcium(-sulfo-)aluminaten mit $SO_2$ -Gas.91	
Formel 5.18 – Kompatibilität von Calcium(-sulfo-)silikaten mit $SO_2$ -Gas .....	91
Formel 5.19 – Zersetzungsgrad .....	93
Formel 5.20 – Thermische Zersetzung sulfatischer Phasen .....	96
Formel 11.1 – Umrechnung für Mathematica.....	152

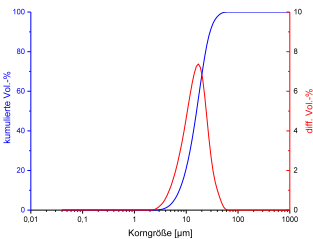
# 11 Anhang

## 11.1 Materialdatenblätter

### Rohstoffe

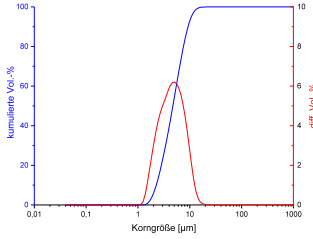
#### 11.1.1 Calciumcarbonat

Name; Qualität  
Calciumcarbonat, gefällt; purum p.a.  
Hersteller  
Merck, Charge 547164

XRF an Schmelztablette CaO > 99% übriges Spuren	XRD CaCO <sub>3</sub> > 99% übriges Spuren
Kornbandparameter nach Laserbeugung d10: 7 µm d50: 16 µm d90: 28 µm	

#### 11.1.2 Aluminiumoxid

Name; Qualität  
Aluminiumoxid, purum p.a.  
Hersteller  
Merck, Charge 794995

XRF an Schmelztablette Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 99% übriges Spuren	XRD Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 99% übriges Spuren
Kornbandparameter nach Laserbeugung d10: 2 µm d50: 5 µm d90: 9 µm	

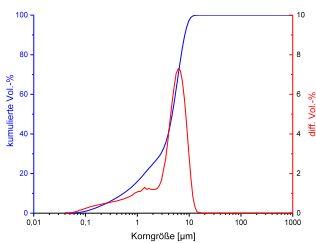
11.1.3 Siliciumdioxid

Name; Qualität  
Sand, white quartz, purum p.a.  
Hersteller  
Sigma-Aldrich, Charge BCBP7036V

XRF an Schmelztablette  
SiO<sub>2</sub> > 99%  
übriges Spuren

XRD  
SiO<sub>2</sub> > 99%  
übriges Spuren

Kornbandparameter nach  
Laserbeugung  
d10: 0,5 µm  
d50: 5 µm  
d90: 9 µm



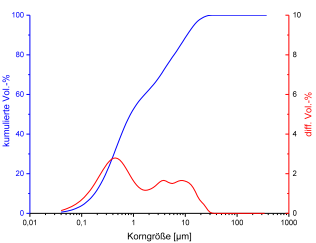
11.1.4 Calciumsulfat-Dihydrat

Name; Qualität  
Calciumsulfat-Dihydrat,; puriss p.a.  
Hersteller  
Riedel-deHaën, Charge 4042

XRF an Schmelztablette  
CaSO<sub>4</sub> > 99%  
übriges Spuren

XRD  
CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O > 99%  
übriges Spuren

Kornbandparameter nach  
Laserbeugung  
d10: 0,4 µm  
d50: 1 µm  
d90: 11 µm



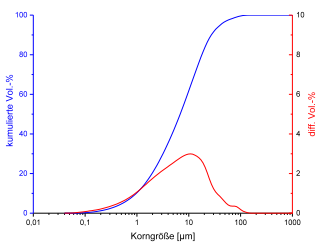
11.1.5 Eisen(III)oxid

Name; Qualität  
Eisen(III)oxid, purified, rot  
Hersteller  
Riedel-deHaën, Charge 11770

XRF an Schmelztablette  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 99\%$   
übriges Spuren

XRD  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 99\%$   
übriges Spuren

Kornbandparameter nach  
Laserbeugung  
d10:1  $\mu\text{m}$   
d50:7  $\mu\text{m}$   
d90:27  $\mu\text{m}$



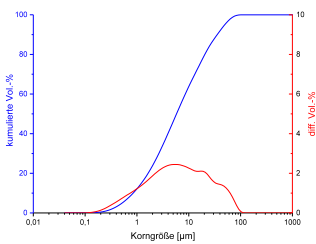
11.1.6 Calciumaluminat

Name; Qualität  
Calciumaluminat

XRF an Schmelztablette  
 $\text{CaO}$ : 36%  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 64%  
übriges Spuren

XRD  
 $\text{CA} > 98\%$   
übriges  $\text{CA}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_3\text{A}$

Kornbandparameter nach  
Laserbeugung  
d10: 0,8  $\mu\text{m}$   
d50: 6  $\mu\text{m}$   
d90: 36  $\mu\text{m}$



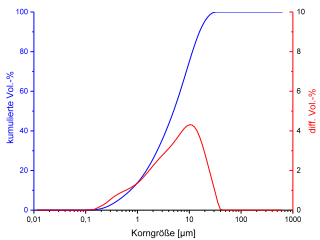
11.1.7 Dicalciumsilikat

Name; Qualität  
Dicalciumsilikat

XRF an Schmelztablette  
CaO > 65%  
SiO<sub>2</sub>> 35%  
übriges Spuren

XRD  
C<sub>2</sub>S > 99%  
übriges Spuren

Kornbandparameter nach  
Laserbeugung  
d10: 0,8 µm  
d50: 5 µm  
d90: 16 µm



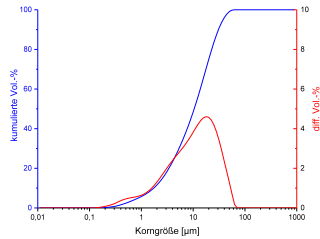
11.1.8 Calciumsilikat

Name; Qualität  
Calciumsilikat Wollastonite

XRF an Schmelztablette  
CaO > 47%  
MgO>0,5%  
SiO<sub>2</sub>> 52,5%  
übriges Spuren

XRD  
CS > 99%  
übriges Spuren

Kornbandparameter nach  
Laserbeugung  
d10: 2 µm  
d50: 10 µm  
d90: 30 µm





## Rohmehle

### 11.1.9 Rohmehl auf Basis von $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaSO}_4$

Name; Qualität

Rohmehl  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaSO}_4$ 

XRF an Schmelztablette

CaO: 58%

 $\text{SiO}_2$ : >25% $\text{SO}_3$ : > 17%

übriges Spuren

XRD

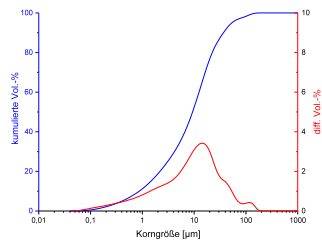
CaO: 49%

 $\text{SiO}_2$ : >21% $\text{CaSO}_4$ : > 30%

übriges Spuren

Kornbandparameter nach

Laserbeugung

d10: 1  $\mu\text{m}$ d50: 9  $\mu\text{m}$ d90: 37  $\mu\text{m}$ 

### 11.1.10 Rohmehl auf Basis von $\text{CaSiO}_3\text{-CaO-CaSO}_4$

Name; Qualität

Rohmehl  $\text{CaSiO}_3\text{-CaO-CaSO}_4$ 

XRF an Schmelztablette

CaO: 58%

 $\text{SiO}_2$ : 24% $\text{SO}_3$ : 18%

übriges Spuren

XRD

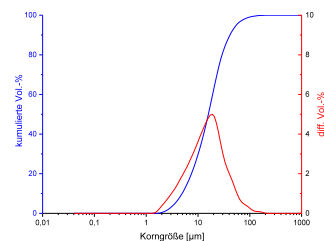
CaO: 24%

 $\text{CaSiO}_3$ : 48% $\text{CaSO}_4$ : 28%

übriges Spuren

Kornbandparameter nach

Laserbeugung

d10: 5  $\mu\text{m}$ d50: 15  $\mu\text{m}$ d90: 43  $\mu\text{m}$ 

11.1.11 Rohmehl auf Basis von  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-CaSO}_4$

Name; Qualität

Rohmehl  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-CaSO}_4$

XRF an Schmelztablette

CaO: 58%

$\text{SiO}_2$ : 25%

$\text{SO}_3$ : 17%

übriges Spuren

XRD

CaO < 1%

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ : 71%

$\text{CaSO}_4$ : 28%

übriges Spuren

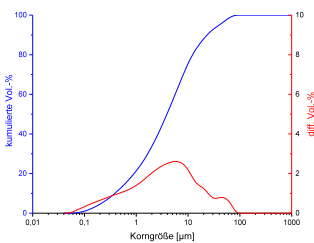
Kornbandparameter nach

Laserbeugung

d10: 5  $\mu\text{m}$

d50: 15  $\mu\text{m}$

d90: 43  $\mu\text{m}$



11.1.12 Rohmehl auf Basis von  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$

Name; Qualität

Rohmehl  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$

XRF an Schmelztablette

CaO: 37%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 50%

$\text{SO}_3$ : 13%

übriges Spuren

XRD

CaO: 28%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 50%

$\text{CaSO}_4$ : 22%

übriges Spuren

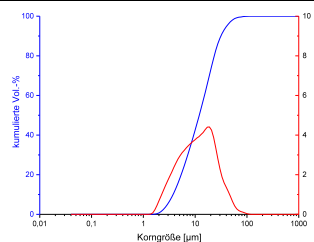
Kornbandparameter nach

Laserbeugung

d10: 4  $\mu\text{m}$

d50: 12  $\mu\text{m}$

d90: 31  $\mu\text{m}$



11.1.13 Rohmehl auf Basis von  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaSO}_4$

Name; Qualität

Rohmehl  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaSO}_4$

XRF an Schmelztablette

CaO: 36%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 50%

$\text{SO}_3$ : 14%

übriges Spuren

XRD

$\text{CaAl}_2\text{O}_4$ : 78%

$\text{CaSO}_4$ : 22%

übriges Spuren

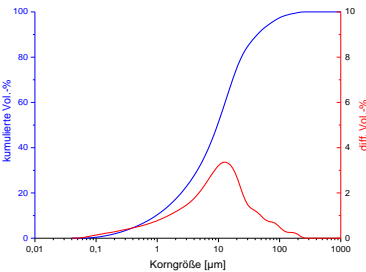
Kornbandparameter nach

Laserbeugung

d10: 1  $\mu\text{m}$

d50: 10  $\mu\text{m}$

d90: 43  $\mu\text{m}$



11.1.14 Rohmehl auf Basis von  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$

Name; Qualität

Rohmehl  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$

XRF an Schmelztablette

CaO: 36%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 44%

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 7%

$\text{SO}_3$ : 13%

übriges Spuren

XRD

CaO: 26%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 45%

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 7%

$\text{CaSO}_4$ : 22%

übriges Spuren

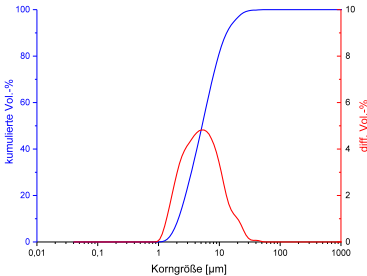
Kornbandparameter nach

Laserbeugung

d10: 2  $\mu\text{m}$

d50: 5  $\mu\text{m}$

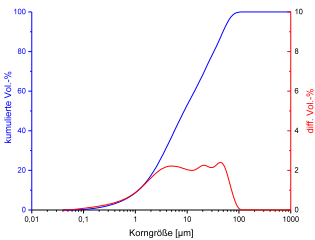
d90: 13  $\mu\text{m}$



Klinker

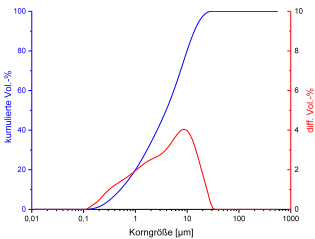
11.1.15 Calciumsulfoaluminat

Name; Qualität  
Calciumsulfoaluminat Ye'elimit

XRF an Schmelztablette CaO: 37% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :49% SO <sub>3</sub> : 12% übriges Spuren	XRD C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ <sub>cubic</sub> : 17% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ <sub>ortho</sub> : 80% CA: 3% übriges Spuren
Kornbandparameter nach Laserbeugung d10: 2 µm d50: 9 µm d90: 50 µm	

11.1.16 Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat

Name; Qualität  
Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat Ye'elimit

XRF an Schmelztablette CaO: 34% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :46% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 7% SO <sub>3</sub> : 13% übriges Spuren	XRD C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ <sub>cubic</sub> : 37% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ <sub>ortho</sub> : 58% C <sub>4</sub> AF: 5% übriges Spuren
Kornbandparameter nach Laserbeugung d10: 0,5 µm d50: 4 µm d90: 13 µm	

11.1.17 Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat

Name; Qualität

Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat Ye'elimit

XRF an Schmelztablette

CaO: 36%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:45%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7%

SO<sub>3</sub>: 12%

übriges Spuren

XRD

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>F<sub>3</sub>cubic: 41%

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>F<sub>3</sub>ortho: 53%

C<sub>4</sub>AF: 6%

übriges Spuren

Kornbandparameter

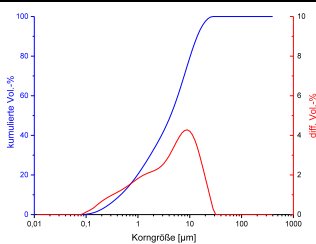
nach

Laserbeugung

d10: 0,5 µm

d50: 4 µm

d90: 14 µm



11.1.18 Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat

Name; Qualität

Fe-haltiges Calciumsulfoaluminat Ye'elimit

XRF an Schmelztablette

CaO: 36%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:47%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 7%

SO<sub>3</sub>: 10%

übriges Spuren

XRD

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>F<sub>3</sub>cubic: 44%

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>F<sub>3</sub>ortho: 48%

C<sub>4</sub>AF: 8%

übriges Spuren

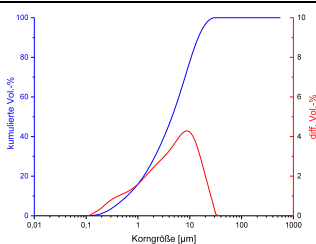
Kornbandparameter nach

Laserbeugung

d10: 0,6 µm

d50: 5 µm

d90: 15 µm



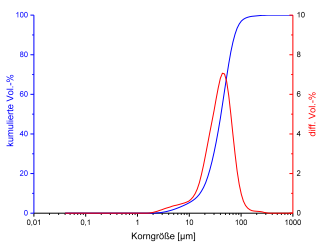
11.1.19 Calciumsulfosilikat

Name; Qualität  
Calciumsulfosilikat Ternesit

XRF an Schmelztablette  
CaO: 58%  
SiO<sub>2</sub>: 25%  
SO<sub>3</sub>: 17%  
übriges Spuren

XRD  
Ca<sub>5</sub>S<sub>2</sub>SO<sub>12</sub> < 99%  
übriges Spuren

Kornbandparameter nach  
Laserbeugung  
d10: 16 µm  
d50: 41 µm  
d90: 76 µm




11.2 Verwandte ICSD-Dateien für die Rietveld-Quantifizierung.

Phase	Nr. der ICSD-Rietveltquantifizierung
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$-cubic	9560
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$-ortho	80361
C	75785
CA	260
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	6287
CA <sub>2</sub>	16191
C <sub>3</sub> A	1841
C <sub>4</sub> AF	9197
C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$	4332 / 85123
Alpha-C <sub>2</sub> S	81097
Beta-C <sub>2</sub> S	81096
Gamma-C <sub>2</sub> S	81095
C <sub>3</sub> S	94742
CS	201537/201538
C\$	40043

### 11.3 Periodensystem der Elemente

# Das Periodensystem der Elemente



Ordnungszahl

1

H

Masse (u)

1.0079

Symbol

H

Vorkommen

x fest

x flüssig

x gasförmig

o natürlich

o nat. radioaktiv

o synthetisch

Serie

Alkalimetall

Erdalkalimetall

Lanthanoid

Actinoid

Übergangsmetall

Halbmetall

Metalloid

Nichtmetall

Halogen

Edelgas

1																	18	
1	H																	2
	1.0079																	4.0026
2	3	4															10	
	Li	Be															Ne	
	6.941	9.0122															20.18	
3	11	12															18	
	Na	Mg															Ar	
	22.99	24.305															39.948	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	39.098	40.078	44.956	47.867	50.942	51.996	54.938	55.845	58.933	58.693	63.546	65.38	69.723	72.64	74.922	78.96	79.904	83.798
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	85.468	87.62	88.906	91.224	92.906	95.96	[97.90]	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.6	126.9	131.29
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	132.91	137.33	71	178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	[209.9]	[209.9]	[222.0]
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
	[223.0]	[226.0]	103	[263.1]	[262.1]	[266.1]	[264.1]	[269.1]	[268.1]	[272.1]	[272.1]	[277]	[284]	[289]	[288]	[292]	[292]	[294]
Innere Übergangsmetalle (Lanthanoide und Actinoide)																		
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
138.91	140.12	140.91	144.24	[144.9]	150.36	151.96	157.25	158.93	162.5	164.93	167.26	168.93	173.05	174.97				
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
[227.0]	232.04	231.04	238.03	[237.0]	[244.0]	[243.0]	[247.0]	[247.0]	[251.0]	[252.0]	[257.0]	[258.0]	[259.1]	[262.1]				

(c) Copyright 2012 Periodensystem.info - Alle Rechte vorbehalten. Vervielfältigung nur mit Genehmigung.

## 11.4 Mathematica Input

Mit Hilfe eines speziell für diesen Zweck entwickeltes Mathematica-Programm konnten die nachfolgenden Gleichungen gelöst werden. Das Programm basiert auf dem Modul NDSolve, welches geeignet ist, Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen zu lösen. Die durchschnittliche Berechnungsdauern für einen Datensatz, entsprechend einer Temperatur, beliefen sich je nach Leistungsfähigkeit des Computers auf 1-5 Minuten.

Die Rohdaten lagen nach der Rietveld-Quantifizierung als in der Größe Masse-% vor. Über die Umrechnung erfolgte gemäß Formel 11.1. Grundlegend für die Molmassen waren die nominalen Phasenzusammensetzungen. Die Molmasse der Elemente wurde dem Periodensystem aus Kapitel 11.3 entnommen wurden.

### Formel 11.1 – Umrechnung für Mathematica

$$x_{\text{Phase}} = \frac{\text{Masse} - \%_{\text{Phase, nach Rietveld}}}{\text{Molmasse}_{\text{Phase}}} \quad [\text{mol}]$$

Nachfolgend sind die Differentialgleichungen aufgeführt, welche für die fünf individuellen Systeme aufgestellt wurden. Angegeben sind sie in der Form, welche Mathematica-Programmcode entspricht.



### 11.4.1 Ternesit

#### System ES

$$\text{eq 1: } \frac{d}{dt} x_{\text{C}_5\text{S}_2\$}(t) = k_{\text{fC}_5\text{S}_2\$} \cdot x_{\text{C}_2\text{S}}^2(t) \cdot x_{\text{C}\$}(t) - k_{\text{dC}_5\text{S}_2\$} \cdot x_{\text{C}_5\text{S}_2\$}(t)$$

$$\text{eq 2: } \frac{d}{dt} x_{\text{C}_2\text{S}}(t) = -2 \cdot k_{\text{fC}_5\text{S}_2\$} \cdot x_{\text{C}_2\text{S}}^2(t) \cdot x_{\text{C}\$}(t) + 2 \cdot k_{\text{dC}_5\text{S}_2\$} \cdot x_{\text{C}_5\text{S}_2\$}(t) + k_{\text{fC}_2\text{S}} \cdot x_{\text{C}}^2(t) \cdot x_{\text{S}}(t)$$

$$\text{eq 3: } \frac{d}{dt} x_{\text{C}\$}(t) = -k_{\text{fC}_5\text{S}_2\$} \cdot x_{\text{C}_2\text{S}}^2(t) \cdot x_{\text{C}\$}(t)$$

$$\text{eq 4: } \frac{d}{dt} x_{\text{S}}(t) = -k_{\text{fC}_2\text{S}} \cdot x_{\text{C}}^2(t) \cdot x_{\text{S}}(t)$$

$$\text{eq 5: } \frac{d}{dt} x_{\text{C}}(t) = -2 \cdot k_{\text{fC}_2\text{S}} \cdot x_{\text{C}}^2(t) \cdot x_{\text{S}}(t)$$

$$\text{ic 1: } x_{\text{C}_5\text{S}_2\$}(t=0) = x_{\text{C}_5\text{S}_2\$,0} = 0$$

$$\text{ic 2: } x_{\text{C}_2\text{S}}(t=0) = x_{\text{C}_2\text{S},0}$$

$$\text{ic 3: } x_{\text{C}\$}(t=0) = x_{\text{C}\$,0}$$

$$\text{ic 4: } x_{\text{S}}(t=0) = x_{\text{S},0}$$

$$\text{ic 5: } x_{\text{C}}(t=0) = x_{\text{C},0}$$

**System EW**

$$\text{eq 1: } \frac{d}{dt} x_{C_5S_2\$}(t) = k_{fC_5S_2\$} \cdot x_{C_2S}^2(t) \cdot x_{C\$}(t) - k_{dC_5S_2\$} \cdot x_{C_5S_2\$}(t)$$

$$\text{eq 2: } \frac{d}{dt} x_{C_2S}(t) = -2 \cdot k_{fC_5S_2\$} \cdot x_{C_2S}^2(t) \cdot x_{C\$}(t) + 2 \cdot k_{dC_5S_2\$} \cdot x_{C_5S_2\$}(t) + k_{fC_2S} \cdot x_{CS}(t) \cdot x_S(t)$$

$$\text{eq 3: } \frac{d}{dt} x_{C\$}(t) = -k_{fC_5S_2\$} \cdot x_{C_2S}^2(t) \cdot x_{C\$}(t)$$

$$\text{eq 4: } \frac{d}{dt} x_S(t) = -k_{fC_2S} \cdot x_{CS}(t) \cdot x_S(t)$$

$$\text{eq 5: } \frac{d}{dt} x_{CS}(t) = -2 \cdot k_{fC_2S} \cdot x_{CS}(t) \cdot x_S(t)$$

$$\text{ic 1: } x_{C_5S_2\$}(t=0) = x_{C_5S_2\$,0} = 0$$

$$\text{ic 2: } x_{C_2S}(t=0) = x_{C_2S,0}$$

$$\text{ic 3: } x_{C\$}(t=0) = x_{C\$,0}$$

$$\text{ic 4: } x_S(t=0) = x_{S,0}$$

$$\text{ic 5: } x_{CS}(t=0) = x_{CS,0}$$

**System EB**

$$\text{eq 1: } \frac{d}{dt} x_{C_5S_2\$}(t) = k_{fC_5S_2\$} \cdot x_{C_2S}^2(t) \cdot x_{C\$}(t) - k_{dC_5S_2\$} \cdot x_{C_5S_2\$}(t)$$

$$\text{eq 2: } \frac{d}{dt} x_{C_2S}(t) = -2 \cdot k_{fC_5S_2\$} \cdot x_{C_2S}^2(t) \cdot x_{C\$}(t) + 2 \cdot k_{dC_5S_2\$} \cdot x_{C_5S_2\$}(t) + k_{fC_2S} \cdot x_{CS}(t) \cdot x_S(t)$$

$$\text{eq 3: } \frac{d}{dt} x_{C\$}(t) = -k_{fC_5S_2\$} \cdot x_{C_2S}^2(t) \cdot x_{C\$}(t)$$

$$\text{ic 1: } x_{C_5S_2\$}(t=0) = x_{C_5S_2\$,0} = 0$$

$$\text{ic 2: } x_{C_2S}(t=0) = x_{C_2S,0}$$

$$\text{ic 3: } x_{C\$}(t=0) = x_{C\$,0}$$

### 11.4.2 Ye'elimit

#### System EA

$$\text{eq 1: } \frac{d}{dt} x_{C_4A_3\$}(t) = k_{fC_4A_3\$} \cdot x_{CA}^3(t) \cdot x_{C\$}(t) - k_{dC_4A_3\$} \cdot x_{C_4A_3\$}(t)$$

$$\text{eq 2: } \frac{d}{dt} x_{CA}(t) = -3 \cdot k_{fC_4A_3\$} \cdot x_{CA}^3(t) \cdot x_{C\$}(t) + 3 \cdot k_{dC_4A_3\$} \cdot x_{C_4A_3\$}(t) + k_{fCA} \cdot x_C(t) \cdot x_A(t)$$

$$\text{eq 3: } \frac{d}{dt} x_{C\$}(t) = -k_{fC_4A_3\$} \cdot x_{CA}^3(t) \cdot x_{C\$}(t)$$

$$\text{eq 4: } \frac{d}{dt} x_C(t) = -k_{fCA} \cdot x_C(t) \cdot x_A(t)$$

$$\text{eq 5: } \frac{d}{dt} x_A(t) = -k_{fCA} \cdot x_C(t) \cdot x_A(t)$$

$$\text{ic 1: } x_{C_4A_3\$}(t=0) = x_{C_4A_3\$,0} = 0$$

$$\text{ic 2: } x_{CA}(t=0) = x_{CA,0}$$

$$\text{ic 3: } x_{C\$}(t=0) = x_{C\$,0}$$

$$\text{ic 4: } x_C(t=0) = x_{C,0}$$

$$\text{ic 5: } x_A(t=0) = x_{A,0}$$

#### System EC

$$\text{eq 1: } \frac{d}{dt} x_{C_4A_3\$}(t) = k_{fC_4A_3\$} \cdot x_{CA}^3(t) \cdot x_{C\$}(t) - k_{dC_4A_3\$} \cdot x_{C_4A_3\$}(t)$$

$$\text{eq 2: } \frac{d}{dt} x_{CA}(t) = -3 \cdot k_{fC_4A_3\$} \cdot x_{CA}^3(t) \cdot x_{C\$}(t) + 3 \cdot k_{dC_4A_3\$} \cdot x_{C_4A_3\$}(t)$$

$$\text{eq 3: } \frac{d}{dt} x_{C\$}(t) = -k_{fC_4A_3\$} \cdot x_{CA}^3(t) \cdot x_{C\$}(t)$$

$$\text{ic 1: } x_{C_4A_3\$}(t=0) = x_{C_4A_3\$,0} = 0$$

$$\text{ic 2: } x_{CA}(t=0) = x_{CA,0}$$

$$\text{ic 3: } x_{C\$}(t=0) = x_{C\$,0}$$

## 11.5 Batchversuche

Die Analysenergebnisse der XRD-Messung wurden mit dem TOPAS-Softwarepaket unter Verwendung der Referenzdateien aus Kapitel 11.2 quantifiziert. Bei den Messungen traten teilweise Artefakte auf, wodurch zusätzliche Phasen mit geringen Gehalten ausgewiesen wurden. Dies ist auf Überlagerungen von Reflexlagen innerhalb der Phasen zurückzuführen. Es trat nur sporadisch und nicht systematisch auf, wodurch es bei Wiederholungsmessungen nicht reproduziert werden konnte. Daher wurden die Auswertungen mit den nachstehend dargelegten Datensätzen durchgeführt. Die Datensätze wurden auf drei (Systeme auf Basis von  $\text{C}_2\text{S}$  und CA) bzw. fünf (Systeme auf Basis von CS, S und A) Phasen normiert. Die Diagramme enthalten die Phasenanteile in Mol. Die Umrechnung von Masse-% (nach Rietveld) zu Mol erfolgte mittels Formel 11.1.

### 11.5.1 Ternesit

#### 11.5.1.1 Rohmehl auf Basis von 4C-2S-C\$

T [°C]	t [min]	$\text{C}_2\text{S}$ [mol]	CaO [mol]	$\text{SiO}_2$ [mol]	$\text{CaSO}_4$ [mol]	$\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ [mol]
1050	5	0,0609	0,7972	0,1979	0,2330	0,0000
	10	0,1309	0,5871	0,1240	0,2095	0,0145
	15	0,1307	0,5757	0,1202	0,2029	0,0256
	20	0,1271	0,4815	0,1128	0,2054	0,0216
	25	0,1299	0,5877	0,1420	0,2123	0,0174
	45	0,1738	0,3550	0,0918	0,1947	0,0249
	90	0,2285	0,3101	0,0616	0,1942	0,0298
	180	0,2389	0,2737	0,0261	0,1897	0,0401
	363	0,1607	0,2535	0,0182	0,1665	0,0555
1075	5	0,0595	0,7862	0,2076	0,2437	0,0000
	5	0,0762	0,7922	0,1821	0,2315	0,0000
	10	0,1346	0,5892	0,1216	0,2172	0,0144
	15	0,1488	0,5204	0,1270	0,2176	0,0165
	30	0,1849	0,4424	0,1020	0,2029	0,0200
	45	0,2034	0,3820	0,0793	0,1967	0,0250

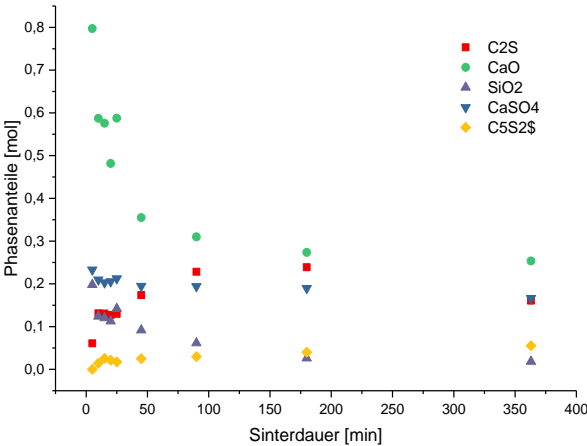
T [°C]	t [min]	C <sub>2</sub> S [mol]	CaO [mol]	SiO <sub>2</sub> [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$ [mol]
	60	0,2051	0,3694	0,0608	0,1961	0,0283
	90	0,2024	0,3369	0,0524	0,1860	0,0370
	125	0,1963	0,3033	0,0436	0,1814	0,0455
	183	0,1723	0,2788	0,0248	0,1612	0,0650
	360	0,1330	0,2222	0,0180	0,1503	0,0897
1100	10	0,1107	0,5212	0,1224	0,2191	0,0150
	15	0,1499	0,5380	0,1345	0,2026	0,0335
	20	0,1586	0,4006	0,1509	0,1995	0,0244
	25	0,1816	0,3506	0,0987	0,1924	0,0340
	60	0,2008	0,2915	0,0601	0,1839	0,0396
	150	0,1608	0,2115	0,0342	0,1617	0,0902
	210	0,1525	0,1797	0,0208	0,1496	0,0830
	360	0,1306	0,1457	0,0095	0,1190	0,1142
1125	3	0,0651	0,7239	0,2207	0,2556	0,0003
	8	0,1208	0,5718	0,1513	0,2302	0,0140
	10	0,1591	0,4853	0,1480	0,1988	0,0196
	15	0,1839	0,4202	0,1170	0,2059	0,0202
	20	0,1997	0,3993	0,0899	0,1897	0,0250
	30	0,1961	0,3818	0,0774	0,1858	0,0310
	45	0,1942	0,3521	0,0527	0,1826	0,0391
	90	0,1568	0,2602	0,0254	0,1612	0,0727
	180	0,1095	0,2534	0,0101	0,1379	0,0989
	240	0,0930	0,2479	0,0000	0,1136	0,1136
	360	0,0810	0,2327	0,0085	0,1021	0,1219
1150	5	0,0810	0,6836	0,2341	0,2230	0,0036
	10	0,1351	0,5878	0,1446	0,2181	0,0083
	15	0,1685	0,3430	0,1067	0,1996	0,0196
	20	0,2858	0,3304	0,0880	0,1798	0,0307
	45	0,2036	0,2652	0,0356	0,1590	0,0591
	91	0,1746	0,2239	0,0191	0,1431	0,1068
	180	0,1511	0,1810	0,0041	0,1327	0,1107
1175	5	0,0789	0,6003	0,2006	0,2259	0,0075
	10	0,1750	0,4495	0,1502	0,1978	0,0232
	20	0,1707	0,3212	0,1003	0,1830	0,0423
	45	0,1348	0,2486	0,0606	0,1779	0,0734
	53	0,1203	0,2260	0,0509	0,1651	0,0810
	90	0,1014	0,1985	0,0261	0,1313	0,0956

T [°C]	t [min]	C <sub>2</sub> S [mol]	CaO [mol]	SiO <sub>2</sub> [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$ [mol]
	182	0,0707	0,1913	0,0085	0,1077	0,1253
	360	0,0396	0,1742	0,0007	0,0966	0,1417
1200	5	0,1101	0,5277	0,3150	0,2070	0,0090
	10	0,1759	0,3606	0,1852	0,2163	0,0185
	20	0,1696	0,3019	0,1357	0,1454	0,0539
	30	0,1095	0,2352	0,1127	0,1274	0,0912
	45	0,1504	0,2149	0,0967	0,1062	0,0869
	65	0,1245	0,1764	0,0809	0,0839	0,1090
	90	0,1176	0,1729	0,0675	0,0697	0,1176
	120	0,1113	0,1265	0,0619	0,0676	0,1265
	200	0,0844	0,0938	0,0418	0,0418	0,1498
	240	0,0921	0,0520	0,0455	0,0312	0,1545
	372	0,1031	0,0607	0,0106	0,0197	0,1572
1225	5	0,1640	0,4882	0,2726	0,1750	0,0087
	10	0,1950	0,3412	0,1824	0,1871	0,0226
	15	0,1879	0,2500	0,1336	0,1398	0,0553
	20	0,1709	0,2243	0,1075	0,1111	0,0758
	30	0,1552	0,1701	0,0818	0,0977	0,0947
	45	0,1379	0,1686	0,0715	0,0983	0,1022
	71	0,1275	0,1557	0,0672	0,0835	0,1121
	90	0,1006	0,1166	0,0548	0,0584	0,1350
	120	0,0924	0,1027	0,0441	0,0413	0,1458
	180	0,0925	0,0977	0,0366	0,0382	0,1481
	240	0,1075	0,0861	0,0352	0,0323	0,1460
	300	0,1447	0,0860	0,0340	0,0276	0,1341
	360	0,1897	0,0914	0,0366	0,0255	0,1176
1250	5	0,1257	0,5103	0,3046	0,2002	0,0087
	10	0,1759	0,3606	0,1852	0,2163	0,0185
	15	0,1445	0,2573	0,1156	0,1239	0,0767
	20	0,1545	0,2579	0,1236	0,1397	0,0676
	30	0,1504	0,2149	0,0967	0,1062	0,0869
	45	0,1258	0,1782	0,0654	0,0848	0,1100
	90	0,1273	0,1872	0,0584	0,0215	0,1273
	180	0,1853	0,1113	0,0223	0,0516	0,1113
	360	0,3409	0,0779	0,0814	0,0000	0,0666
1275	5	0,1386	0,4081	0,4660	0,1617	0,0067
	10	0,1343	0,3358	0,3358	0,1595	0,0336

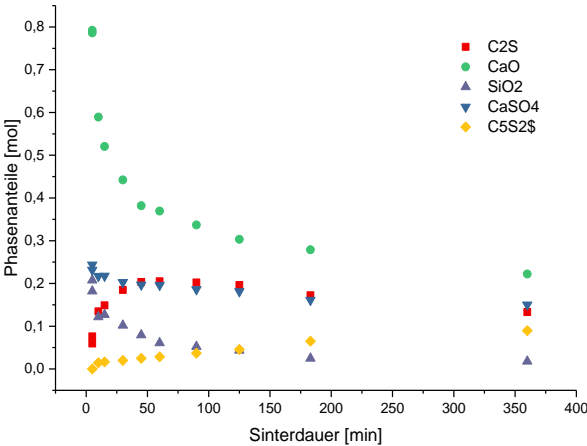
T [°C]	t [min]	C <sub>2</sub> S [mol]	CaO [mol]	SiO <sub>2</sub> [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$ [mol]
	15	0,1297	0,2421	0,2813	0,1124	0,0663
	20	0,1445	0,2061	0,1027	0,1156	0,0867
	30	0,1249	0,2014	0,0803	0,1115	0,0982
	45	0,1239	0,1907	0,0000	0,0953	0,1144
	90	0,2087	0,1483	0,0000	0,0000	0,1160
	180	0,3675	0,1295	0,0000	0,0000	0,0613
	360	0,5082	0,1406	0,0000	0,0000	0,0095
1300	5	0,4569	0,1662	0,0000	0,0880	0,0000
	10	0,4802	0,1334	0,0000	0,0721	0,0000
	15	0,4949	0,1287	0,0000	0,0555	0,0000
	20	0,5042	0,1210	0,0000	0,0468	0,0000
	30	0,5350	0,0927	0,0000	0,0195	0,0000
	45	0,5555	0,0770	0,0000	0,0000	0,0000
	90	0,5616	0,0585	0,0000	0,0000	0,0000
	180	0,5678	0,0394	0,0000	0,0000	0,0000
	360	0,5741	0,0200	0,0000	0,0000	0,0000
1350	5	0,5333	0,1454	0,0000	0,0000	0,0000
	10	0,5437	0,1133	0,0000	0,0000	0,0000
	15	0,5459	0,1065	0,0000	0,0000	0,0000
	20	0,5485	0,0987	0,0000	0,0000	0,0000
	30	0,5570	0,0724	0,0000	0,0000	0,0000
	45	0,5616	0,0584	0,0000	0,0000	0,0000
	90	0,5662	0,0442	0,0000	0,0000	0,0000
	180	0,5709	0,0297	0,0000	0,0000	0,0000
	360	0,5757	0,0150	0,0000	0,0000	0,0000

Temperatur      Abbildung  
[°C]

1050

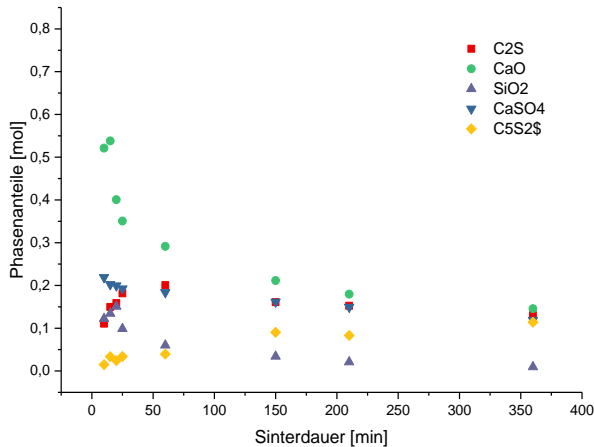


1075

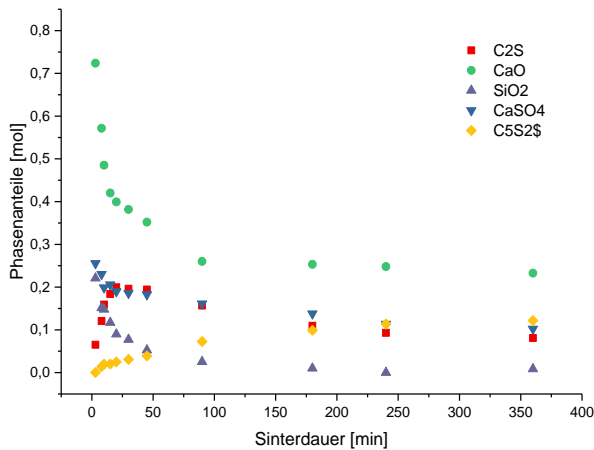




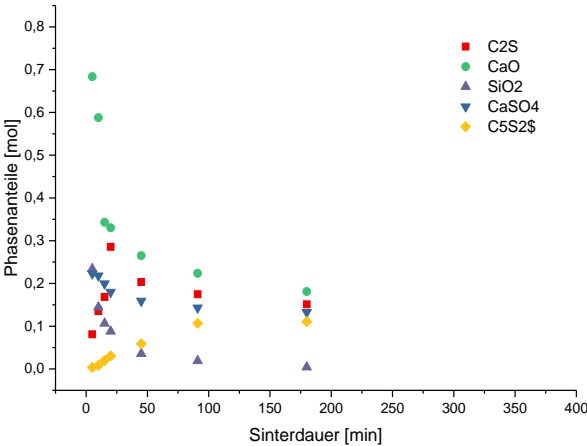
1100



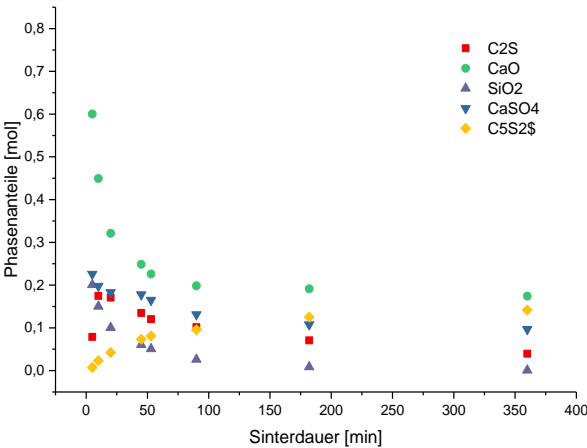
1125



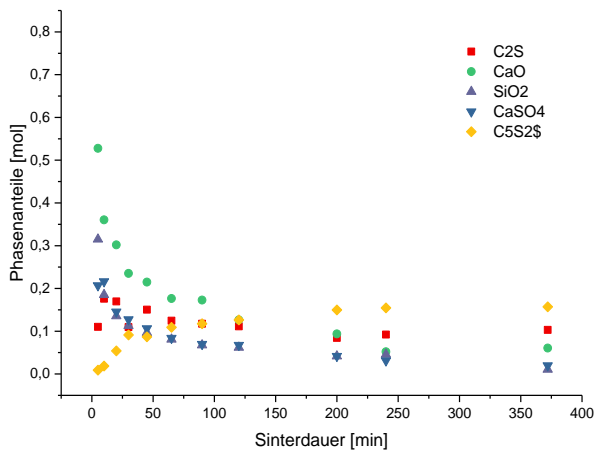
1150



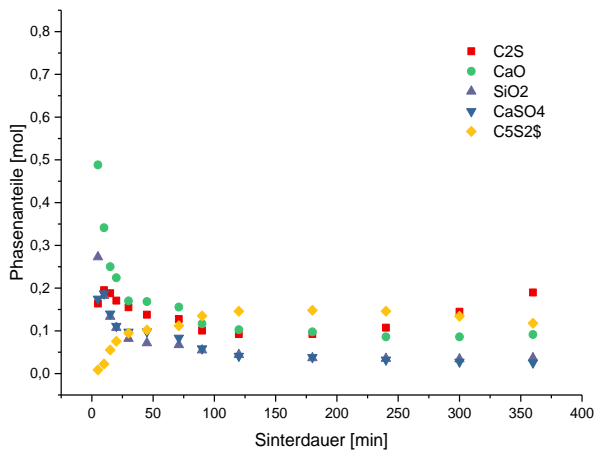
1175



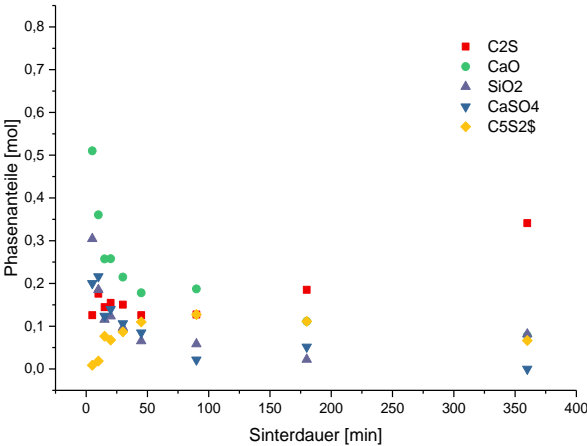
1200



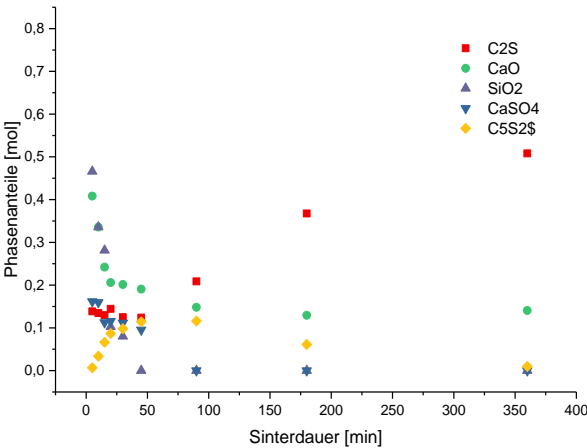
1225



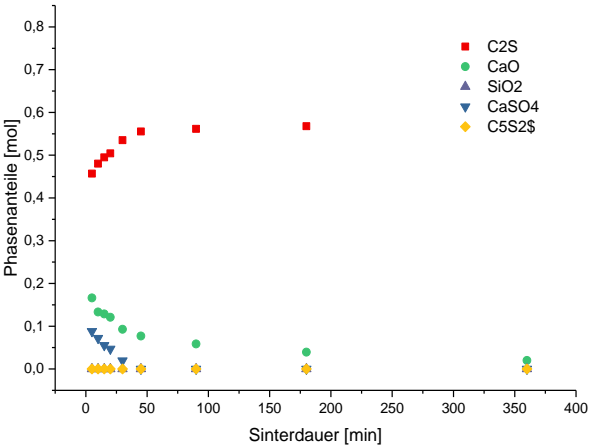
1250



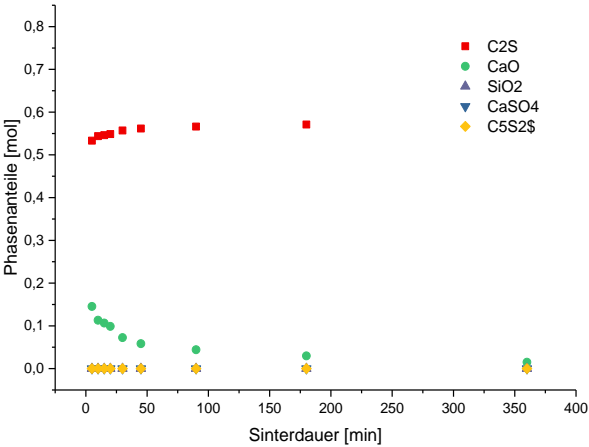
1275



1300



1350



### 11.5.1.2 Rohmehl auf Basis von 2CS-C\$

T [°C]	t [min]	C2S [mol]	CaO [mol]	CaSO4 [mol]	CS [mol]	C5S2\$ [mol]
1050	5	0,0375	0,3862	0,1693	0,4207	0,0000
	10	0,0843	0,3386	0,1576	0,3878	0,0000
	15	0,1072	0,3263	0,1644	0,3518	0,0000
	20	0,1265	0,2818	0,1564	0,3223	0,0077
	30	0,1378	0,2640	0,1545	0,3053	0,0104
	45	0,1617	0,2491	0,1593	0,2597	0,0132
	90	0,2277	0,1584	0,1527	0,1859	0,0198
	180	0,2518	0,0839	0,1259	0,1259	0,0420
	360	0,2295	0,0522	0,0939	0,0834	0,0730
1075	5	0,0310	0,3849	0,1663	0,4344	0,0000
	10	0,0852	0,3151	0,1561	0,3712	0,0069
	15	0,1113	0,2916	0,1541	0,3376	0,0090
	20	0,1349	0,2690	0,1535	0,3011	0,0121
	30	0,1617	0,2329	0,1510	0,2727	0,0143
	45	0,1755	0,2151	0,1635	0,2403	0,0157
	90	0,2353	0,1330	0,1539	0,1739	0,0226
	180	0,2376	0,0756	0,1188	0,0648	0,0648
	360	0,1968	0,0414	0,0777	0,0725	0,0932
1100	5	0,0531	0,3860	0,1766	0,3889	0,0000
	10	0,1330	0,3376	0,1505	0,2810	0,0105
	15	0,1562	0,2596	0,1607	0,2571	0,0142
	20	0,1699	0,2014	0,1490	0,2688	0,0165
	30	0,1960	0,2166	0,1532	0,2084	0,0188
	45	0,2375	0,1425	0,1470	0,1937	0,0179
	90	0,2337	0,0821	0,1281	0,1127	0,0512
	180	0,2323	0,0413	0,0951	0,0792	0,0739
	360	0,1902	0,0106	0,0528	0,0528	0,1110
1125	5	0,0496	0,3686	0,1646	0,4168	0,0000
	5	0,1247	0,2688	0,1523	0,3178	0,0121
	10	0,1560	0,2321	0,1505	0,2695	0,0174
	15	0,1778	0,2095	0,1492	0,2331	0,0213
	20	0,1894	0,1921	0,1494	0,2106	0,0246
	30	0,2034	0,1337	0,1457	0,2073	0,0282
	45	0,2146	0,1088	0,1360	0,1312	0,0483
	90	0,1431	0,0205	0,0409	0,0409	0,1329

T [°C]	t [min]	C2S [mol]	CaO [mol]	CaSO4 [mol]	CS [mol]	C5S2\$ [mol]
1150	360	0,0979	0,3203	0,1613	0,3399	0,0078
	15	0,1677	0,2236	0,1522	0,2243	0,0246
	20	0,1895	0,1897	0,1491	0,1829	0,0316
	30	0,1778	0,1508	0,1520	0,1953	0,0365
	45	0,2024	0,1327	0,1466	0,1646	0,0387
	60	0,1972	0,1174	0,1408	0,1526	0,0470
	90	0,1681	0,0700	0,1051	0,1167	0,0817
	180	0,1340	0,0335	0,0558	0,0726	0,1228
	360	0,1068	0,0111	0,0222	0,0500	0,1501
1175	5	0,0606	0,3329	0,1609	0,3908	0,0075
	10	0,1858	0,2086	0,1559	0,2534	0,0118
	15	0,2017	0,1752	0,1410	0,2138	0,0238
	20	0,2062	0,1790	0,1344	0,1790	0,0320
	30	0,1875	0,0971	0,1181	0,1244	0,0661
	45	0,1817	0,0744	0,1190	0,1025	0,0758
	90	0,1603	0,0312	0,0632	0,0539	0,1160
	180	0,1341	0,0105	0,0403	0,0471	0,1360
	360	0,1057	0,0000	0,0111	0,0445	0,1563
1200	5	0,1138	0,2371	0,1525	0,3706	0,0071
	10	0,1722	0,2087	0,1627	0,2644	0,0123
	15	0,1827	0,1619	0,1515	0,2298	0,0255
	20	0,1952	0,1330	0,1457	0,1941	0,0347
	30	0,1886	0,0835	0,0970	0,1340	0,0712
	45	0,1670	0,0618	0,0917	0,1175	0,0869
	63	0,1492	0,0450	0,0753	0,1124	0,1011
	90	0,1326	0,0350	0,0701	0,0831	0,1168
	120	0,1442	0,0217	0,0435	0,0753	0,1236
	200	0,1358	0,0114	0,0284	0,0601	0,1358
	361	0,1549	0,0103	0,0122	0,0620	0,1332
1225	5	0,1506	0,2284	0,1502	0,2792	0,0177
	10	0,1585	0,1582	0,1199	0,1626	0,0598
	15	0,1521	0,1087	0,0849	0,1444	0,0822
	20	0,1465	0,0916	0,0863	0,1381	0,0874
	30	0,1653	0,0584	0,0671	0,1132	0,0959
	45	0,1664	0,0416	0,0661	0,0940	0,1024
	60	0,1742	0,0307	0,0489	0,0843	0,1081
	90	0,1892	0,0105	0,0210	0,0736	0,1156

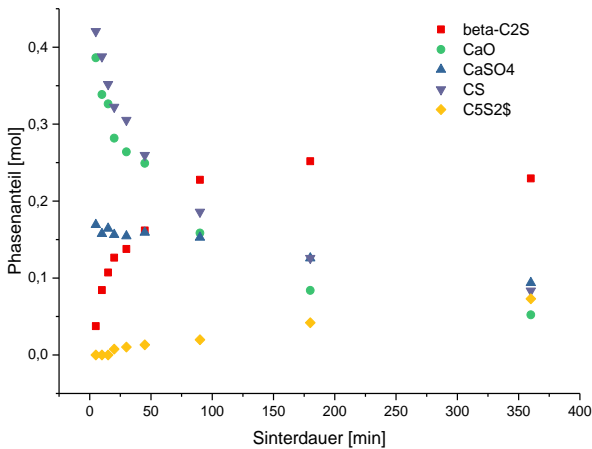
T [°C]	t [min]	C2S [mol]	CaO [mol]	CaSO4 [mol]	CS [mol]	C5S2\$ [mol]
1250	150	0,2238	0,0000	0,0000	0,0671	0,1119
	360	0,4312	0,0000	0,0000	0,0809	0,0343
	5	0,1506	0,2284	0,1502	0,2792	0,0177
	10	0,1911	0,1679	0,1273	0,1726	0,0425
	15	0,1912	0,1154	0,0902	0,1534	0,0637
	23	0,1691	0,0911	0,0858	0,1373	0,0796
	30	0,1653	0,0584	0,0671	0,1132	0,0959
	45	0,1725	0,0431	0,0415	0,0974	0,1062
	60	0,1775	0,0313	0,0357	0,0859	0,1102
	90	0,2063	0,0115	0,0164	0,0802	0,1091
	120	0,2511	0,0099	0,0000	0,0673	0,1010
	240	0,4272	0,0295	0,0000	0,0732	0,0341
	360	0,4877	0,0659	0,0000	0,0679	0,0095
1275	5	0,1408	0,2485	0,1491	0,2899	0,0166
	10	0,1424	0,1335	0,1157	0,2669	0,0445
	15	0,1643	0,0924	0,1130	0,1438	0,0719
	20	0,1758	0,0550	0,0769	0,1209	0,0879
	30	0,1824	0,0228	0,0456	0,1026	0,1026
	45	0,2148	0,0113	0,0226	0,0905	0,1018
	60	0,2591	0,0118	0,0000	0,0824	0,0942
	90	0,3634	0,0000	0,0000	0,0727	0,0606
	180	0,4200	0,0000	0,0000	0,0641	0,0000
	360	0,4500	0,0000	0,0000	0,0601	0,0000



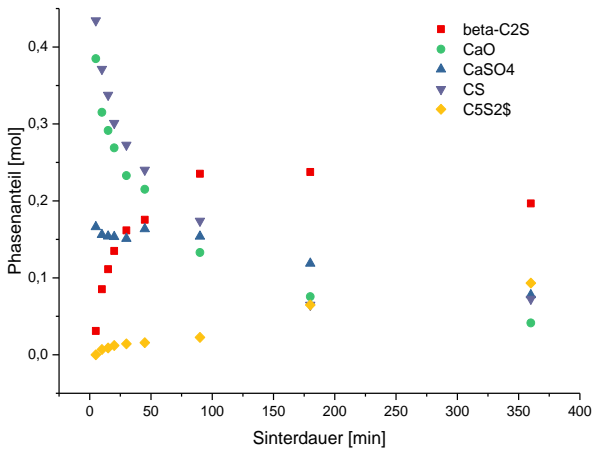
Temperatur      Abbildung

[°C]

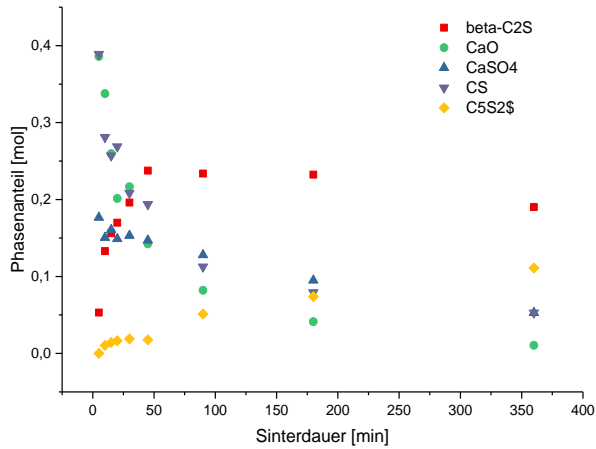
1050



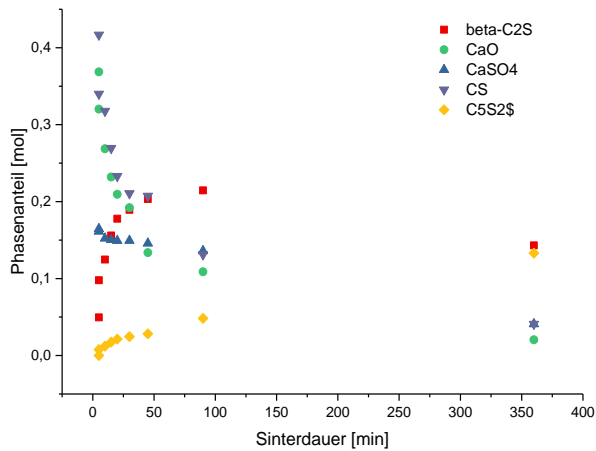
1075



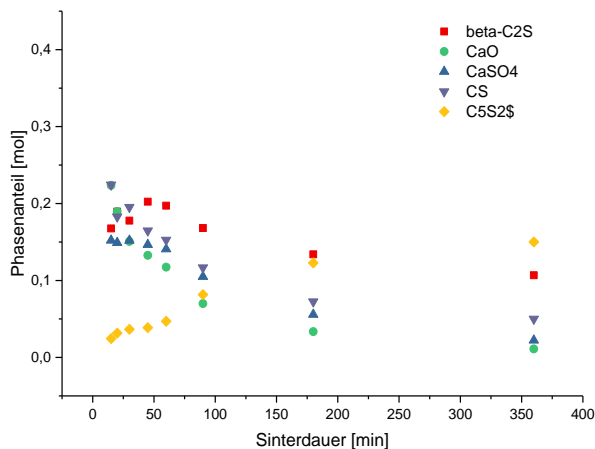
1100



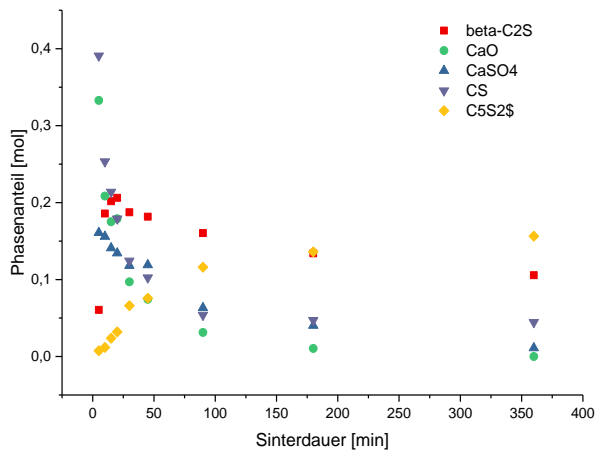
1125



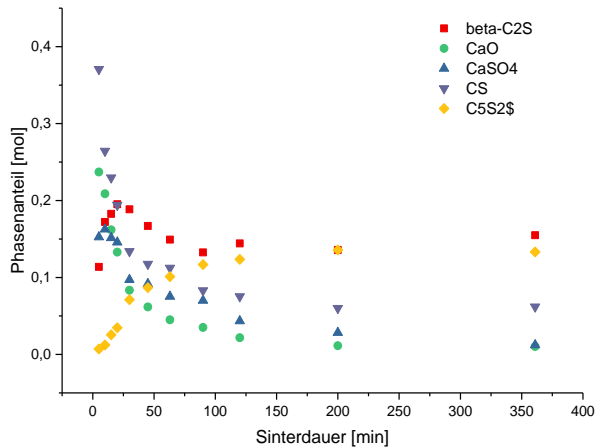
1150



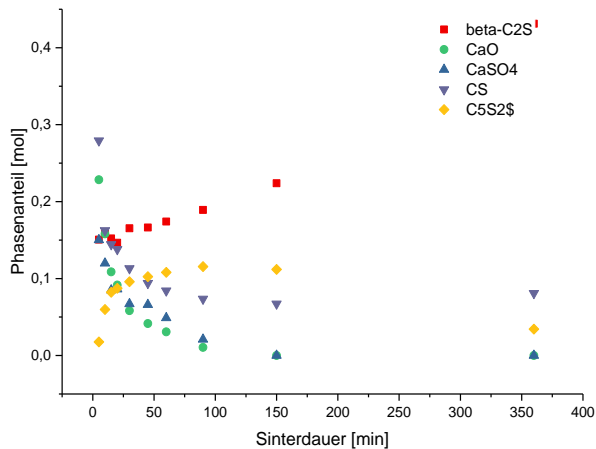
1175



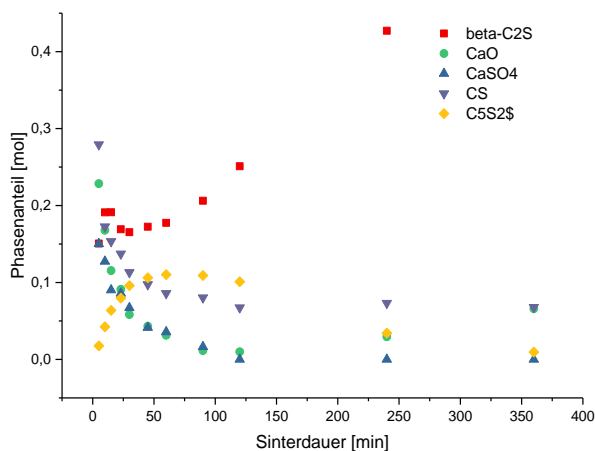
1200



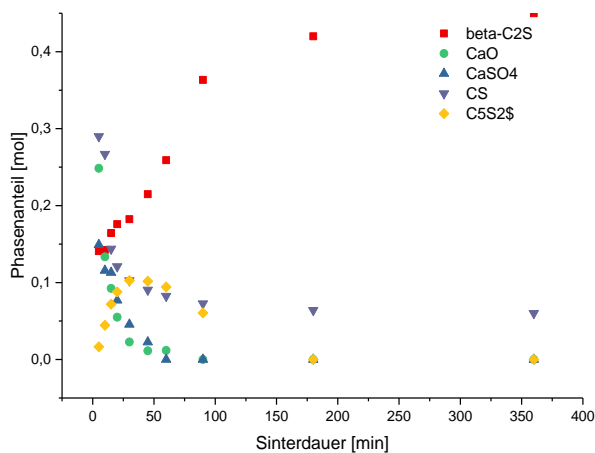
1225



1250



1275



11.5.1.3 Rohmehl auf Basis von 2C<sub>2</sub>S-C\$

T [°C]	t [min]	C <sub>2</sub> S [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$ [mol]
1050	5	0,4079	0,2012	0,0049
	10	0,4029	0,1995	0,0072
	15	0,3991	0,1977	0,0090

T [°C]	t [min]	C <sub>2</sub> S [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$ [mol]
	20	0,3927	0,1938	0,0124
	30	0,3764	0,1843	0,0210
	45	0,3673	0,1775	0,0261
	90	0,3112	0,1505	0,0539
	180	0,2345	0,1102	0,0928
	360	0,2100	0,0890	0,1081
1075	5	0,4353	0,1837	0,0000
	10	0,4012	0,1948	0,0091
	15	0,4004	0,1938	0,0097
	20	0,3897	0,1881	0,0151
	30	0,3766	0,1825	0,0214
	45	0,3487	0,1640	0,0366
	90	0,2352	0,1102	0,0925
	180	0,1900	0,0800	0,1400
	360	0,1340	0,0560	0,1456
1100	5	0,4178	0,2059	0,0000
	10	0,4057	0,1985	0,0064
	15	0,3891	0,1866	0,0158
	20	0,3713	0,1807	0,0238
	30	0,3119	0,1473	0,0546
	45	0,2968	0,1413	0,0617
	90	0,2100	0,1000	0,1200
	180	0,1650	0,0800	0,1700
	360	0,1232	0,0476	0,1506
1125	5	0,4199	0,2033	0,0000
	10	0,3769	0,1811	0,0217
	15	0,3737	0,1805	0,0230
	20	0,3381	0,1592	0,0418
	30	0,2875	0,1346	0,0669
	45	0,2200	0,1100	0,1212
	90	0,1600	0,0800	0,1500
	180	0,1200	0,0650	0,1750
	360	0,1000	0,0350	0,1624
1150	5	0,3999	0,2054	0,0186
	10	0,3733	0,1849	0,0410
	15	0,3133	0,1632	0,0691
	20	0,2587	0,1253	0,0935

T [°C]	t [min]	C <sub>2</sub> S [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> \$ [mol]
	30	0,2318	0,1269	0,1293
	45	0,1873	0,1114	0,1473
	90	0,1347	0,0839	0,1740
	180	0,1079	0,0534	0,2016
	360	0,0700	0,0200	0,1773
1175	5	0,4069	0,1968	0,0365
	10	0,3681	0,1756	0,0764
	15	0,2425	0,1086	0,0904
	20	0,2050	0,0886	0,1095
	30	0,1616	0,0760	0,1555
	45	0,1392	0,0600	0,1769
	90	0,0993	0,0300	0,2010
	180	0,0547	0,0200	0,2017
	360	0,0610	0,0120	0,1830
1200	5	0,2985	0,1126	0,0692
	10	0,1936	0,0811	0,1157
	15	0,1745	0,0653	0,1271
	20	0,1415	0,0597	0,1405
	30	0,1216	0,0518	0,1498
	45	0,1054	0,0453	0,1575
	90	0,0915	0,0328	0,1660
	180	0,1565	0,0209	0,1461
	360	0,3265	0,0000	0,0911
1225	5	0,3269	0,1068	0,0608
	10	0,2139	0,0911	0,1057
	15	0,1661	0,0749	0,1274
	20	0,1733	0,0451	0,1333
	30	0,1384	0,0108	0,1555
	45	0,1372	0,0023	0,1583
	90	0,1481	0,0000	0,1551
	180	0,2190	0,0000	0,1297
	360	0,3881	0,0000	0,0690
1250	5	0,3102	0,1247	0,0617
	10	0,1938	0,1156	0,1060
	15	0,1857	0,0924	0,1154
	20	0,1820	0,0362	0,1327
	30	0,1597	0,0122	0,1475

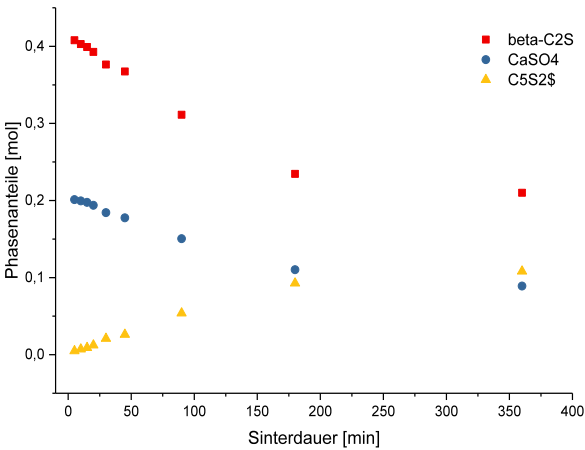
T [°C]	t [min]	C <sub>2</sub> S [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$ [mol]
	45	0,1822	0,0000	0,1429
	90	0,2326	0,0000	0,1248
	180	0,3694	0,0000	0,0759
	360	0,5453	0,0000	0,0126
1300	5	0,4377	0,1429	0,0000
	10	0,4933	0,0873	0,0000
	15	0,5448	0,0358	0,0000
	20	0,5686	0,0120	0,0000
	30	0,5806	0,0000	0,0000
	45	0,5806	0,0000	0,0000
	90	0,5806	0,0000	0,0000
	180	0,5806	0,0000	0,0000
	360	0,5806	0,0000	0,0000
1350	5	0,4484	0,1322	0,0000
	10	0,5044	0,0762	0,0000
	15	0,5490	0,0316	0,0000
	20	0,5703	0,0103	0,0000
	30	0,5806	0,0000	0,0000
	45	0,5806	0,0000	0,0000
	90	0,5806	0,0000	0,0000
	180	0,5806	0,0000	0,0000
	360	0,5806	0,0000	0,0000



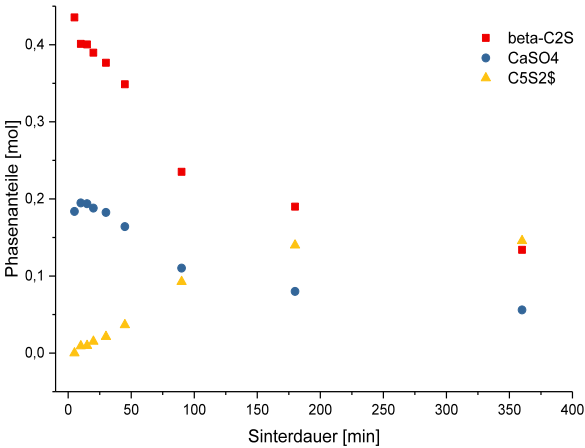
Temperatur      Abbildung

[°C]

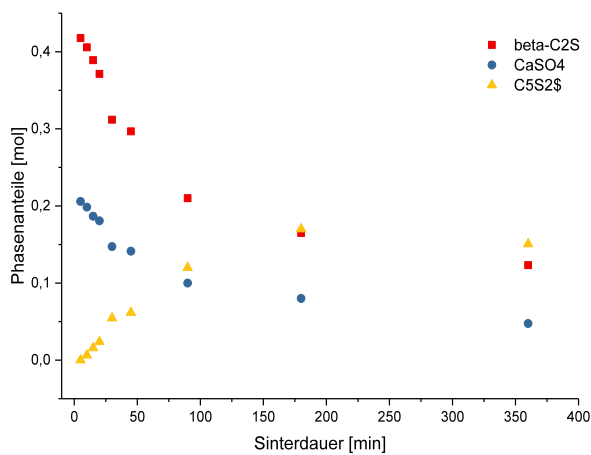
1050



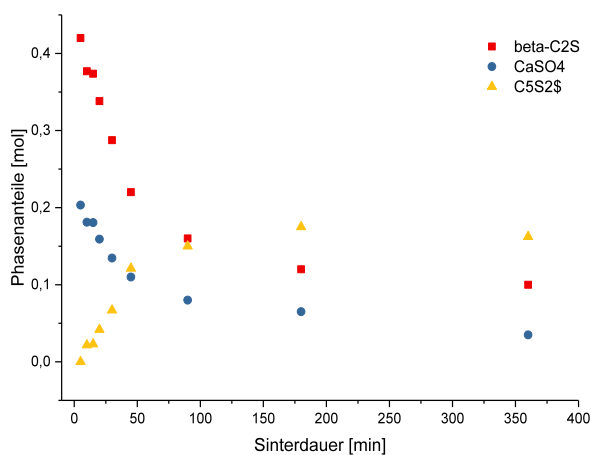
1075



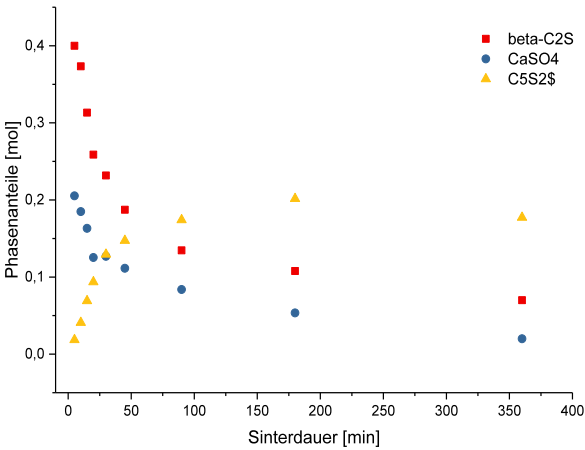
1100



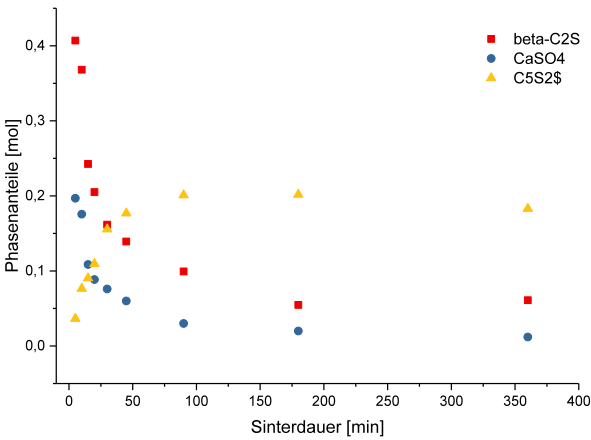
1125



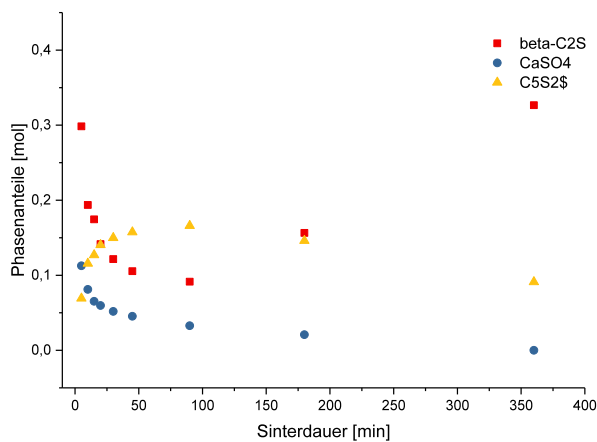
1150



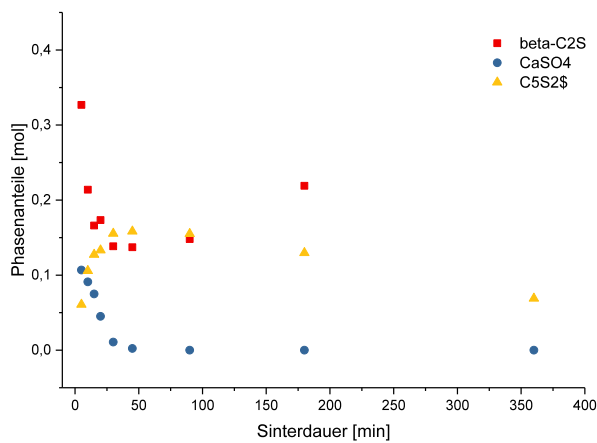
1175



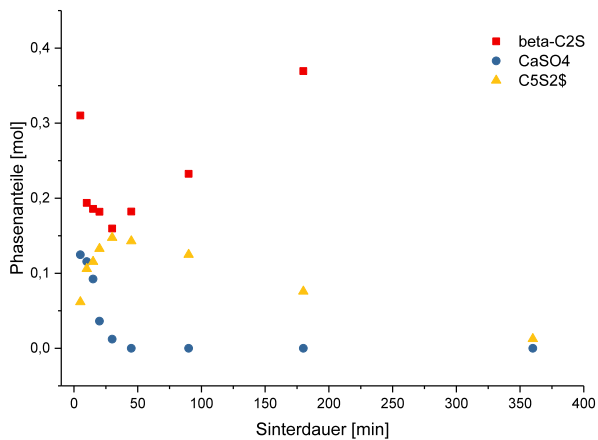
1200



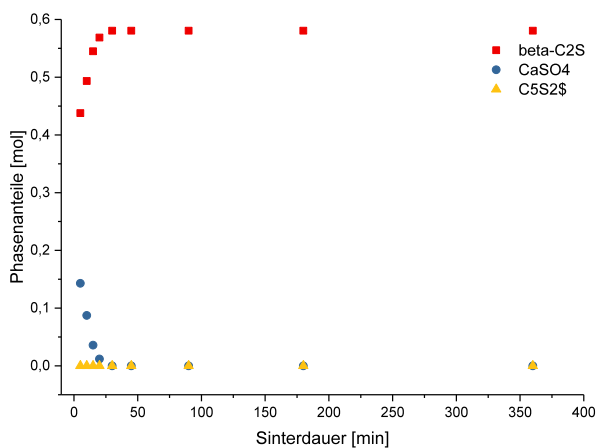
1225



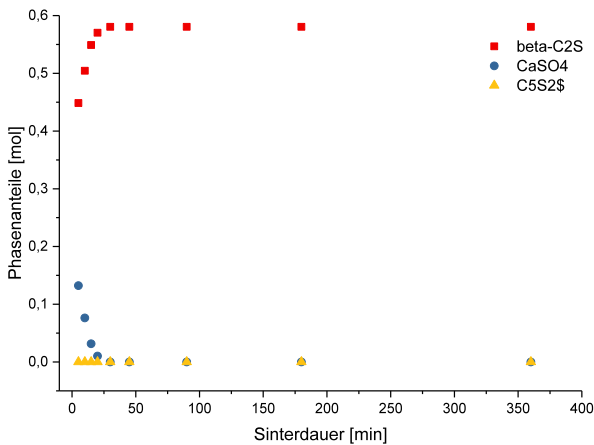
1250



1300



1350



11.5.1.4 Langzeitversuche mit 48h Verweildauer, Rohmehl nach Kapitel 11.1.11

T [°C]	C <sub>3</sub> S [mol]	C [mol]	C\$ [mol]	C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$ [mol]	C <sub>2</sub> S [mol]	SO <sub>2</sub> [mol]	O <sub>2</sub> [mol]
950	0,0000	0,0067	0,0680	0,1349	0,1490	0,0000	0,0000
1000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2053	0,0095	0,0018	0,0015
1050	0,0000	0,0000	0,0000	0,2079	0,0032	0,0038	0,0031
1100	0,0000	0,0000	0,0000	0,2020	0,0174	0,0007	0,0006
1150	0,0000	0,0089	0,0000	0,2000	0,0192	0,0022	0,0018
1200	0,0000	0,0530	0,0000	0,1876	0,0345	0,0118	0,0094
1225	0,0294	0,0772	0,0000	0,1046	0,1862	0,0755	0,0604
1250	0,0432	0,0960	0,0000	0,0523	0,2866	0,1157	0,0926
1275	0,0431	0,0922	0,0000	0,0000	0,4131	0,1559	0,1247
1300	0,0555	0,0505	0,0000	0,0000	0,4102	0,1559	0,1247
1350	0,0629	0,0568	0,0000	0,0000	0,3984	0,1559	0,1247
1400	0,0755	0,0000	0,0000	0,0000	0,4002	0,1559	0,1247

## 11.5.2 Ye'elimit

### 11.5.2.1 Rohmehl auf Basis von 3C+3A-C\$

T [°C]	t [min]	CaO [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ [mol]	CA [mol]
1050	5	0,4105	0,1933	0,4435	0,0000	0,0250
	10	0,4186	0,1805	0,4242	0,0027	0,0449
	15	0,3246	0,1550	0,3258	0,0207	0,0940
	20	0,2646	0,1491	0,2710	0,0235	0,1452
	30	0,2132	0,1367	0,2124	0,0352	0,1666
	45	0,1744	0,1277	0,1797	0,0443	0,1740
	60	0,1344	0,1187	0,1344	0,0494	0,2057
	90	0,1059	0,1059	0,1059	0,0635	0,1906
	120	0,0703	0,0932	0,0805	0,0777	0,1760
	180	0,0317	0,0831	0,0412	0,0929	0,1651
	360	0,0227	0,0000	0,0227	0,1134	0,1723
1100	5	0,4161	0,1919	0,4533	0,0000	0,0240
	10	0,3064	0,1550	0,3022	0,0183	0,1233
	15	0,2391	0,1388	0,2427	0,0289	0,1575
	20	0,2097	0,1285	0,2111	0,0336	0,1629
	30	0,1444	0,1139	0,1568	0,0482	0,1660
	45	0,0814	0,0830	0,0947	0,0729	0,1477
	90	0,0414	0,0690	0,0662	0,0837	0,1347
	180	0,0057	0,0401	0,0235	0,1050	0,1256
1125	5	0,3920	0,1743	0,3927	0,0058	0,0677
	10	0,2561	0,1390	0,2544	0,0283	0,1486
	15	0,2086	0,1263	0,2051	0,0387	0,1683
	30	0,1461	0,1069	0,1469	0,0547	0,1829
	20	0,1855	0,1205	0,1857	0,0439	0,1741
	45	0,0622	0,0738	0,0680	0,0876	0,1650
	45	0,0671	0,0748	0,0736	0,0856	0,1666
	90	0,0237	0,0515	0,0331	0,1091	0,1374
	180	0,0039	0,0400	0,0182	0,1206	0,1195
1175	5	0,3116	0,1479	0,3123	0,0195	0,1174
	10	0,1802	0,1182	0,1854	0,0491	0,1569
	15	0,0901	0,0722	0,0965	0,0879	0,1365
	20	0,0466	0,0494	0,0562	0,1098	0,1133
	30	0,0246	0,0353	0,0331	0,1233	0,0962

T [°C]	t [min]	CaO [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ [mol]	CA [mol]
	45	0,0045	0,0158	0,0082	0,1419	0,0644
	90	0,0000	0,0043	0,0000	0,1521	0,0418
	180	0,0000	0,0020	0,0000	0,1550	0,0325
1200	5	0,3546	0,1620	0,3516	0,0120	0,0940
	10	0,3301	0,1580	0,3361	0,0174	0,0955
	15	0,0437	0,0403	0,0475	0,1180	0,0961
	20	0,0000	0,0173	0,0141	0,1416	0,0619
	45	0,0000	0,0076	0,0000	0,1504	0,0456
	90	0,0000	0,0022	0,0044	0,1531	0,0365
	180	0,0000	0,0009	0,0039	0,1573	0,0220
1225	5	0,3380	0,3409	0,1846	0,0116	0,0904
	10	0,2231	0,2174	0,1457	0,0394	0,1341
	15	0,0434	0,0399	0,0643	0,1079	0,1188
	20	0,0133	0,0000	0,0447	0,1244	0,1057
	30	0,0076	0,0000	0,0383	0,1295	0,0949
	45	0,0000	0,0000	0,0365	0,1313	0,0944
	60	0,0000	0,0000	0,0307	0,1383	0,0725
	90	0,0000	0,0000	0,0296	0,1415	0,0613
	180	0,0000	0,0000	0,0284	0,1452	0,0479
	360	0,0000	0,0000	0,0276	0,1504	0,0286
1250	5	0,2659	0,1364	0,2749	0,0301	0,1102
	10	0,0000	0,0137	0,0193	0,1344	0,0646
	15	0,0000	0,0043	0,0065	0,1425	0,0488
	20	0,0000	0,0020	0,0043	0,1532	0,0337
	30	0,0000	0,0032	0,0039	0,1541	0,0297
	45	0,0000	0,0009	0,0043	0,1561	0,0252
	90	0,0036	0,0000	0,0041	0,1571	0,0214
	180	0,0000	0,0000	0,0042	0,1580	0,0182
1300	5	0,2410	0,1207	0,2955	0,0374	0,0931
	20	0,0048	0,0013	0,0053	0,1523	0,0346
	30	0,0000	0,0000	0,0098	0,1514	0,0369
	45	0,0045	0,0000	0,0025	0,1472	0,0391
	90	0,0000	0,0000	0,0021	0,1505	0,0282
1350	5	0,1163	0,0711	0,1337	0,0855	0,0930
	10	0,0000	0,0000	0,0041	0,1463	0,0403
	15	0,0050	0,0000	0,0031	0,1476	0,0359
	20	0,0045	0,0000	0,0017	0,1520	0,0274

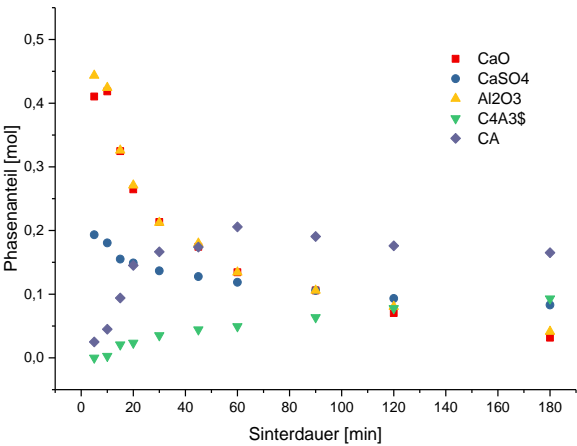


T [°C]	t [min]	CaO [mol]	CaSO <sub>4</sub> [mol]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ [mol]	CA [mol]
	30	0,0000	0,0000	0,0000	0,1559	0,0275
	90	0,0000	0,0000	0,0000	0,1560	0,0260

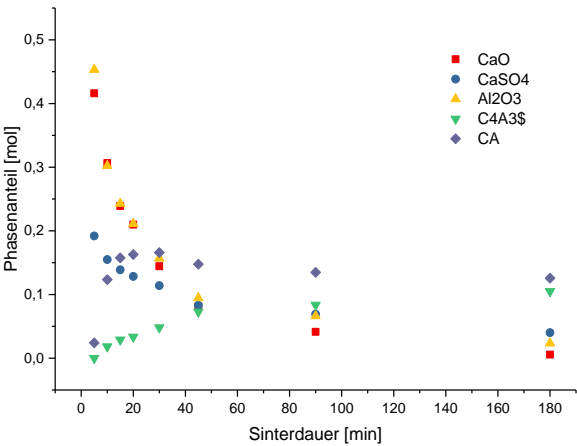
Temperatur      Abbildung

[°C]

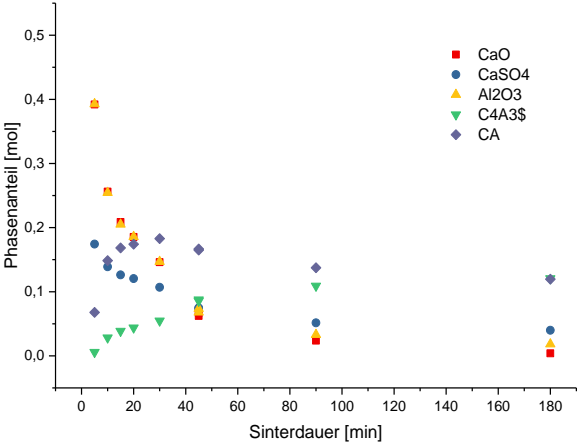
1050



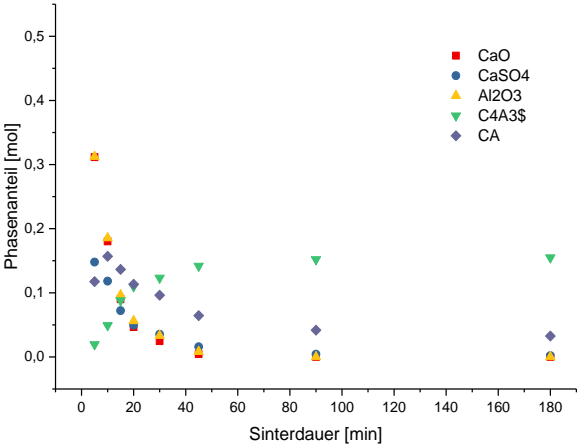
1100



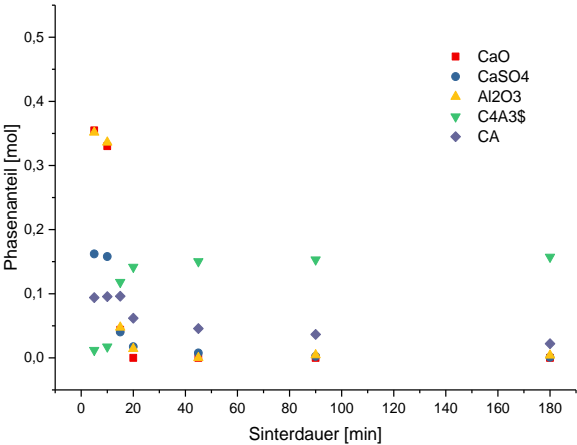
1125



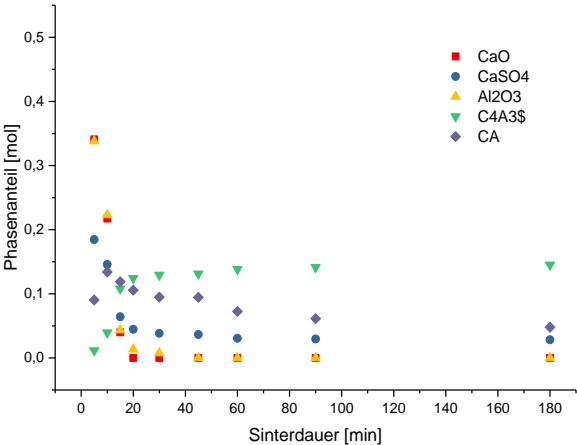
1175



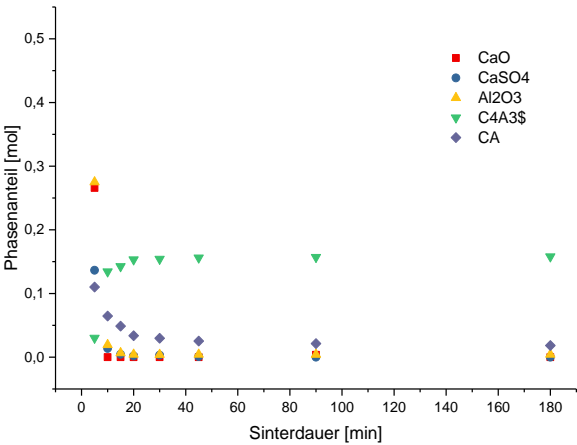
1200



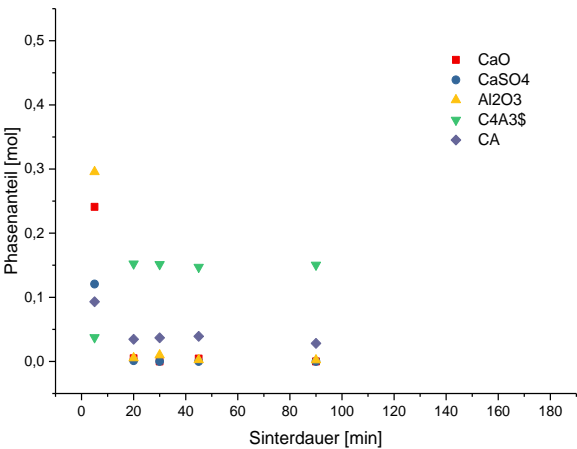
1225



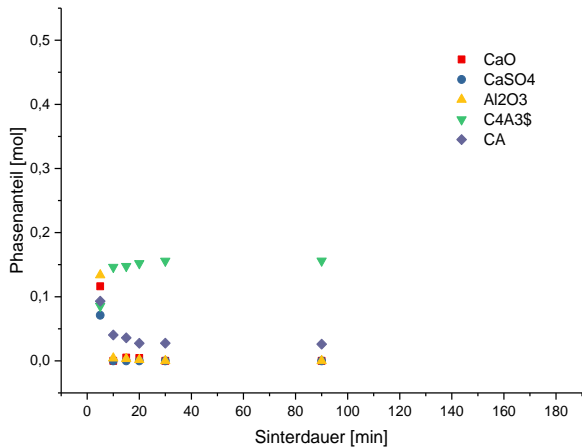
1250



1300



1350



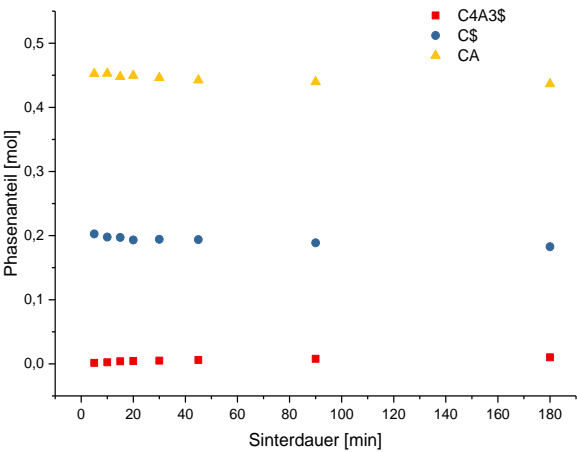
11.5.2.2 Rohmehl auf Basis von 3CA-C\$

T [°C]	t [min]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ [mol]	C\$ [mol]	CA [mol]
1050	5	0,0015	0,2026	0,4524
	10	0,0025	0,1978	0,4529
	15	0,0039	0,1971	0,4478
	20	0,0043	0,1932	0,4496
	30	0,0050	0,1942	0,4463
	45	0,0061	0,1938	0,4424
	90	0,0079	0,1887	0,4396
	180	0,0102	0,1827	0,4365
1100	5	0,0015	0,2037	0,4514
	10	0,0060	0,1922	0,4439
	15	0,0068	0,1836	0,4484
	20	0,0087	0,1885	0,4367
	30	0,0092	0,1869	0,4364
	45	0,0119	0,1821	0,4299
	90	0,0170	0,1771	0,4147
1150	5	0,0022	0,1981	0,4538
	10	0,0057	0,1926	0,4447
	15	0,0116	0,1855	0,4283

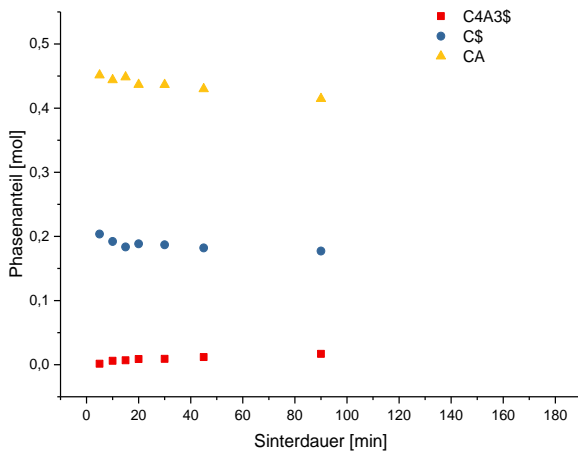
<b>T</b> <b>[°C]</b>	<b>t</b> <b>[min]</b>	<b>C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>\$</b> <b>[mol]</b>	<b>C\$</b> <b>[mol]</b>	<b>CA</b> <b>[mol]</b>
	20	0,0151	0,1787	0,4207
	30	0,0178	0,1734	0,4146
	45	0,0238	0,1683	0,3960
	90	0,0328	0,1524	0,3747
	180	0,0385	0,1506	0,3545
1200	5	0,0057	0,1906	0,4466
	10	0,0183	0,1718	0,4139
	15	0,0229	0,1651	0,4022
	20	0,0269	0,1666	0,3854
	30	0,0299	0,1569	0,3822
	45	0,0330	0,1511	0,3753
	90	0,0434	0,1411	0,3435
1250	5	0,0137	0,1804	0,4245
	10	0,0237	0,1668	0,3975
	15	0,0305	0,1571	0,3797
	20	0,0385	0,1488	0,3558
	45	0,0550	0,1255	0,3124
	90	0,0706	0,1094	0,2660
	180	0,0854	0,0812	0,2331
1300	5	0,0176	0,1793	0,4102
	10	0,0420	0,1444	0,3461
	15	0,0672	0,1121	0,2768
	20	0,0628	0,1155	0,2908
	30	0,0829	0,0962	0,2299
	45	0,0950	0,0671	0,2082
	90	0,1172	0,0401	0,1458
	180	0,1262	0,0180	0,1297
1350	5	0,0164	0,1737	0,4197
	10	0,0654	0,1183	0,2782
	15	0,0935	0,0825	0,2008
	20	0,1084	0,0665	0,1569
	30	0,1291	0,0370	0,1025
	45	0,1450	0,0123	0,0621
	90	0,1529	0,0000	0,0424
	180	0,1540	0,0009	0,0372
1400	5	0,0591	0,1063	0,3131
	10	0,1021	0,0644	0,1831

T [°C]	t [min]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ [mol]	C\$ [mol]	CA [mol]
1450	15	0,1516	0,0055	0,0428
	20	0,1556	0,0005	0,0317
	30	0,1576	0,0007	0,0234
	45	0,1573	0,0006	0,0247
	90	0,1588	0,0000	0,0196
	180	0,1582	0,0000	0,0220
	5	0,0402	0,1449	0,3526
	10	0,1543	0,0062	0,0317
	15	0,1598	0,0000	0,0158
	20	0,1576	0,0129	0,0132
	30	0,1593	0,0000	0,0177
	45	0,1570	0,0000	0,0266
	90	0,1546	0,0000	0,0357
	180	0,1563	0,0000	0,0291

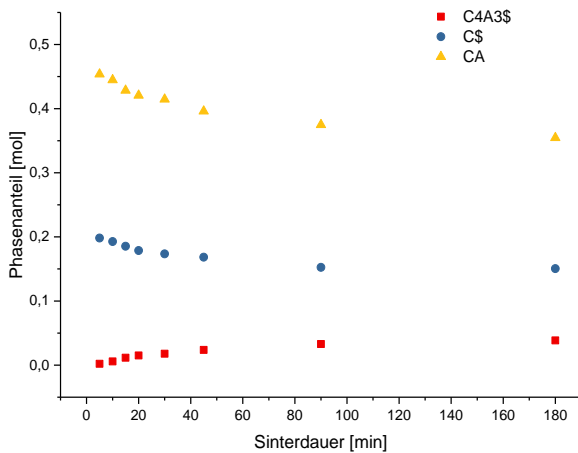
Temperatur 1050  
Abbildung



1100

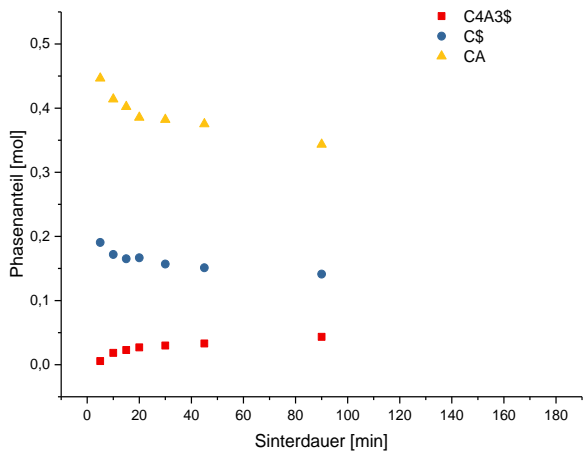


1150

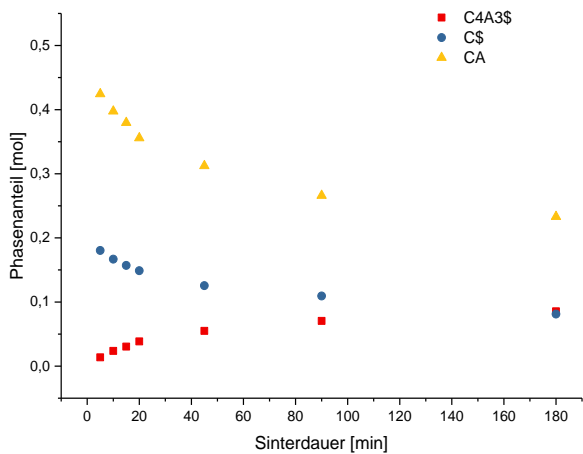




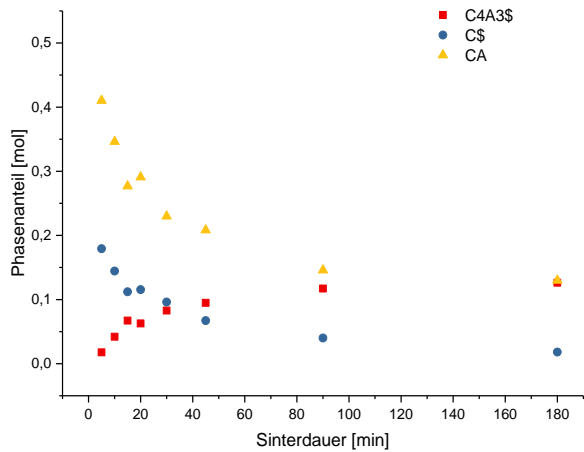
1200



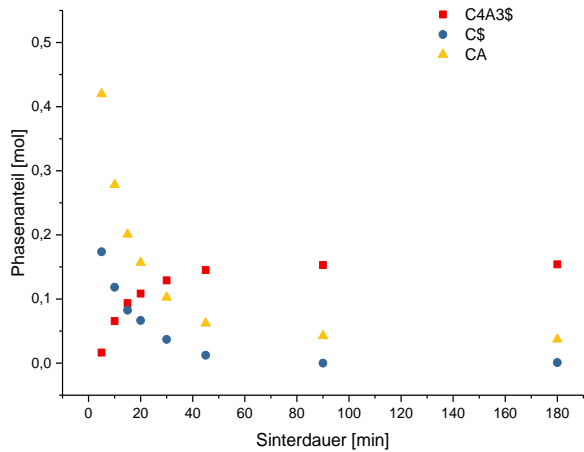
1250



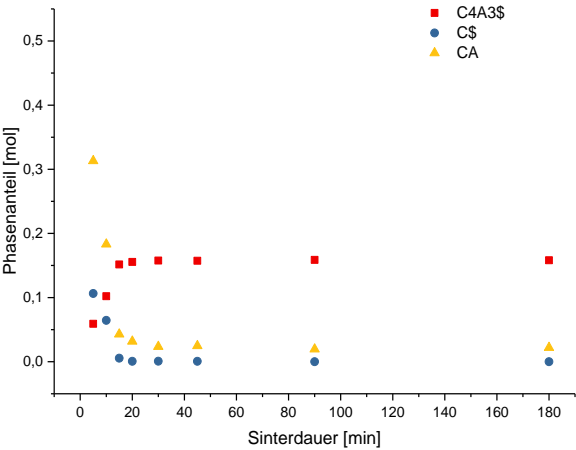
1300



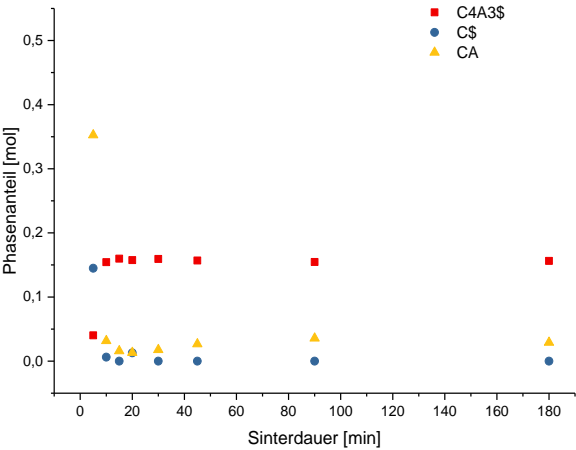
1350



1400



1450



### 11.5.2.3 Langzeitversuche mit 48h Verweildauer, Rohmehl nach Kapitel 11.1.12

T [°C]	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> [mol]	C\$ [mol]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ cubic [mol]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ ortho [mol]	CA [mol]	SO <sub>2</sub> [mol]	O <sub>2</sub> [mol]
1400	0,02	0,00	0,01	0,07	0,13	0,08	0,07
1375	0,02	0,00	0,01	0,09	0,07	0,07	0,06
1350	0,02	0,00	0,01	0,10	0,03	0,06	0,05
1325	0,01	0,00	0,02	0,10	0,05	0,06	0,05
1300	0,01	0,00	0,02	0,11	0,05	0,05	0,04
1275	0,01	0,00	0,02	0,10	0,06	0,05	0,04
1250	0,01	0,00	0,02	0,10	0,07	0,06	0,05
1225	0,01	0,00	0,02	0,10	0,07	0,06	0,05
1200	0,01	0,01	0,01	0,09	0,11	0,06	0,05
1175	0,01	0,04	0,01	0,08	0,14	0,05	0,04
1150	0,01	0,05	0,01	0,06	0,21	0,05	0,04
1125	0,00	0,10	0,01	0,06	0,24	0,02	0,02
1100	0,00	0,11	0,01	0,05	0,27	0,02	0,01
1075	0,00	0,12	0,01	0,05	0,30	0,02	0,01
1050	0,00	0,15	0,01	0,03	0,35	0,00	0,00
1025	0,00	0,15	0,00	0,03	0,37	0,00	0,00
1000	0,00	0,16	0,00	0,02	0,40	0,00	0,00
950	0,00	0,18	0,00	0,01	0,43	0,00	0,00

#### 11.5.2.4 Langzeitversuche mit 48h Verweildauer, Rohmehl nach Kapitel 11.1.14

T [°C]	C <sub>4</sub> AF [mol]	C <sub>2</sub> F [mol]	C\$ [mol]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ cubic [mol]	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ ortho [mol]	CA [mol]	A [mol]	SO <sub>2</sub> [mol]	O <sub>2</sub> [mol]
1400	0,06	0,00	0,00	0,01	0,01	0,30	0,00	0,11	0,09
1375	0,05	0,00	0,00	0,02	0,02	0,28	0,00	0,10	0,08
1350	0,03	0,00	0,00	0,02	0,05	0,21	0,00	0,07	0,05
1325	0,02	0,00	0,00	0,03	0,07	0,15	0,00	0,05	0,04
1300	0,03	0,00	0,00	0,05	0,08	0,03	0,00	0,02	0,02
1275	0,02	0,00	0,00	0,06	0,08	0,04	0,00	0,02	0,01
1250	0,01	0,00	0,00	0,08	0,06	0,04	0,00	0,02	0,01
1225	0,02	0,00	0,00	0,07	0,06	0,04	0,00	0,02	0,01
1200	0,01	0,00	0,00	0,07	0,07	0,02	0,00	0,01	0,01
1175	0,01	0,00	0,00	0,07	0,08	0,02	0,00	0,01	0,01
1150	0,02	0,00	0,00	0,06	0,08	0,03	0,00	0,02	0,01
1125	0,02	0,00	0,00	0,05	0,08	0,05	0,00	0,02	0,02
1100	0,01	0,02	0,00	0,05	0,08	0,08	0,00	0,03	0,02
1075	0,01	0,01	0,02	0,05	0,07	0,10	0,00	0,02	0,02
1050	0,00	0,01	0,06	0,04	0,06	0,17	0,00	0,00	0,00
1025	0,00	0,01	0,07	0,03	0,06	0,21	0,00	0,00	0,00
1000	0,01	0,01	0,09	0,02	0,05	0,26	0,01	0,00	0,00
950	0,02	0,02	0,12	0,01	0,03	0,23	0,07	0,00	0,00

## 11.6 Geplante Veröffentlichung in ZKG International

Gliederung und Formatierung entsprechend Autorenrichtlinie vom 19. Dezember 2016

Tilman Scholten<sup>1</sup>, Albrecht Wolter<sup>2</sup>

<sup>1</sup>M. Sc. Werkstofftechnik, Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Technische Universität Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Clausthal-Zellerfeld/Deutschland

<sup>2</sup>Prof. Dr. rer. nat., Professor, Technische Universität Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Clausthal-Zellerfeld/Deutschland

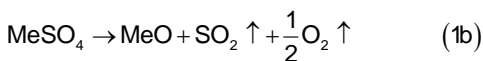
### Charakterisierung der Zersetzung sulfatischer Phasen in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre

#### Zusammenfassung

Vorgestellt wird eine Auswertemethode, mit welcher anhand von thermogravimetrischen Datensätzen bei verschiedenen Heizraten die obere Grenztemperatur der Stabilität bestimmt werden kann. Es wurde die Abhängigkeit des Zersetzungsverhaltens von Calciumsulfat-Anhydrit vom Sauerstoffpartialdruck untersucht.

#### Einleitung

Die thermische Zersetzung von sulfatischen Phasen erfolgt gemäß Gleichung 1, wobei Me für die Metalle Beryllium, Magnesium und Calcium stehen kann. Bei den Sulfaten von Strontium, Barium und Radium treten keine Hydratphasen auf, weshalb die Reaktion 1a entfällt und nur 1b stattfindet.



Die Entwässerung / Dehydrierung findet typischerweise bei Temperaturen ab ca. 80 °C statt und ist bei ca. 300 °C abgeschlossen. Verbleibend ist das

Anhydrit als wasserfreie Phase. Bei weiterer Erwärmung zersetzt sich auch diese unter Abgabe von  $\text{SO}_2$ .

Die Kenntnis der Zersetzungstemperaturen der Metallsulfate erlaubt eine gezieltere Prozessführung, wo immer diese beteiligt sind. Dadurch wird sowohl eine Reduktion von  $\text{SO}_x$ -Emissionen als auch die Stabilisierung von kritischen Prozessschritten bei hohen Temperaturen ermöglicht.

## Thermische Zersetzung sulfatischer Kristallphasen

## Prinzip Thermogravimetrie

Am Lehrstuhl für Bindemittel und Baustoffe der Technischen Universität Clausthal ist eine TGA vorhanden, welche mit einer Massenspektroskopie zur Gasanalytik über eine Heißgasleitung verbunden ist. Der schematische Aufbau ist in Bild 1 dargestellt.

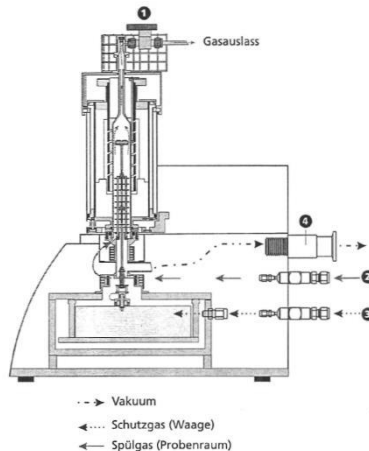


Bild 1 - Schematischer Aufbau Thermogravimetrie [2]

Es ist die Verwendung verschiedener Spülgase möglich, wodurch die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre angepasst werden kann. Die Bestimmung der Evaporationsprodukte erfolgt nach Gasspezies unterscheidbar in der Massenspektroskopie. Die Messung der

Gaszusammensetzung erfolgt kontinuierlich während der gesamten Messdauer. Hierdurch ist eine Zuordnung der detektierten Massen zur Temperatur und dem Zeitpunkt der Messung möglich. Die Kenntnis der Zersetzungsgase erlaubt eine erweiterte Auswertung der Zersetzungsstufen. Als Einflussfaktoren sind die Heizrate sowie die Gasatmosphäre eminent. Mit Steigerung der Heizrate verschiebt sich scheinbar die Zersetzung zu höheren Temperaturen. In Bild 2 ist der Effekt dargestellt.

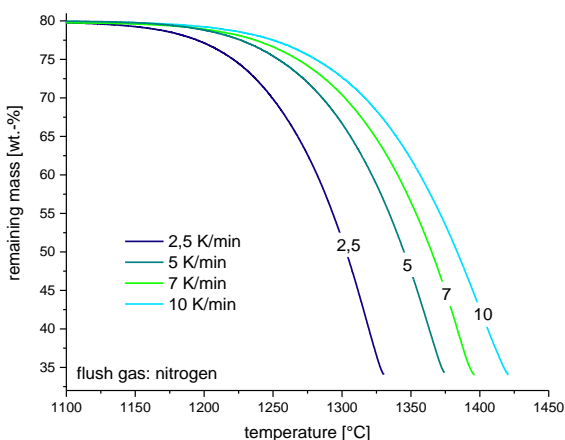


Bild 2 - Thermogravimetrische Messung von  $\text{CaSO}_4$  unter Stickstoff  
(bezogen auf Dihydrat als Ausgangsspezies)

Dies hängt mit der verzögerten Kinetik der Erwärmung des Probenmaterials zusammen. Je geringer die Heizrate gewählt wird, desto geringer ist auch die Verschiebung ausgeprägt. Die Einwaage des Probenmaterials wirkt sich ebenfalls auf die Trägheit des Systems aus. Es gilt einen Kompromiss zwischen Trägheit und relativem Wägefehler einzugehen.

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Untersuchungen wurden an einer *Simultanen Thermoanalyse-Apparatur* (STA) der Firma Netzsch (STA 409 PC Luxx mit QMS 403 C Aëolos) durchgeführt. Die gewählten und konstant gehaltenen Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.



Tabelle 1 - Messparameter STA-Messung

Parameter	Wert
Heizraten	Nominal zwischen 1 K/min und 10 K/min
Einwaage	20 mg
Spülgase	Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen mit unterschiedlichen O <sub>2</sub> -Gehalten
Probenmaterial	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (Fa. Riedel deHaën, puriss. pa, Charge 31221-4042)

### Bestimmung der Gaszusammensetzung mittels MS

In Bild 3 sind die Ergebnisse der massenspektroskopischen Messungen aufgeführt. Typischerweise findet die Auftragung in der logarithmischen Ordinate statt, da die Gasbestandteile um Größenordnungen differierende Anteile besitzen.

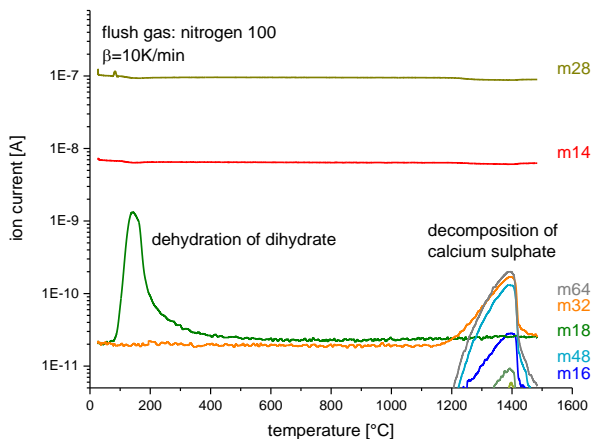


Bild 3 - Massenspektrogramm der Erhitzung von Gips

Die Entwässerung des Dihydrates resultiert im Anstieg der detektierten Masse m18. Die Zersetzung des Anhydrits (CaSO<sub>4</sub>) resultiert in zweierlei Reaktionsprodukten. Zum einen erscheint ein neuer Peak für die Massen 48 und 64 (entsprechend SO und SO<sub>2</sub>), zum anderen ist ein Anstieg im Signal der Masse 32 (entspricht O<sub>2</sub>) zu verzeichnen. Dies bestätigt den in Gleichung 1 postulierten Zersetzungsmechanismus.

Während der Messungen wurde keine Masse 80 (entspräche  $\text{SO}_3$ ) detektiert. Ob kurzfristig  $\text{SO}_3$ -Gas vorhanden oder ob eine thermisch initiierte Disproportionierung zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  erfolgt ist, konnte nicht bestimmt werden. Das Quadrupol-Massenspektrometer detektiert Gasmoleküle massenselektiv. Es erfolgt keine Charakterisierung der Gase hinsichtlich ihrer Spezies (wie z.B. mittels UV- oder IR-Spektroskopie). Die Zuordnung von Gasart zu detektierter Masse ist nur über das Molekulargewicht und Plausibilitätsbetrachtungen möglich. Grundsätzlich wird bei den hier vorgestellten Untersuchungen die Zuordnung gemäß Tabelle 2 vorgenommen:

Tabelle 2 - Zuordnung Massenzahl – Gasspezies

Massenzahl	Zugeordnetes Gas
14, 28	$\text{N}_2$ incl. N
16, 32	$\text{O}_2$ incl. O
18	$\text{H}_2\text{O}$
48, 64	$\text{SO}_2$ incl. SO

Die Detektion von Bruchstücken beruht auf der Messung von teilionisierten Molekülteilen. Die Quantifizierung der Gasspeziesanteile erfolgt gemäß Formel 2:

$$\text{Anteil}_{\text{Gasspezies } i} [\text{Masse} - \%] = 100\% \cdot \frac{\text{Anzahl Counts Gasspezies } i \cdot \text{Masse } i}{\sum_i \text{Anzahl Counts Gasspezies } i \cdot \text{Masse } i} \quad (2)$$

## Thermokinetische Rechnungen

### Berechnung thermokinetischer Parameter

Für die weitere Auswertung wurden die Messergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung in einen  $\text{CaSO}_4$ -Zersetzungsgrad  $\alpha$  umgerechnet. Hierbei wurde anhand Formel 3 verfahren.  $m_{ij}$  beschreibt den Verlauf der verbleibenden Masse in Masse-%.

$$\alpha_{ii} = \frac{m_{ii} - 79,07 \text{ M.} - \%}{79,07 \text{ M.} - \% - 32,57 \text{ M.} - \%} \quad (3)$$

$$79,07 \text{ M.} - \% = \frac{M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\%$$

$$32,57 \text{ M.} - \% = \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaSO}_4}} \cdot 100\%$$

In die Berechnung gehen die molaren Massen der Edukte sowie der Zwischen- und Endprodukte ein. Hierbei wurde die hohe Reinheit des Probenmaterials genutzt. In Bild 4 sind beide Auftragungsformen überblendet dargestellt. Dabei wird auch deutlich, dass das Ausgangsmaterial zu 100% aus Calciumsulfat-Dihydrat bestand, denn der Zersetzungsrückstand beträgt statt der theoretisch erwarteten 32,57 Masse-% mehr als 34 Masse-%. Nur rein rechnerisch wird daher der Zersetzungsgrad 1,00 nicht erreicht.

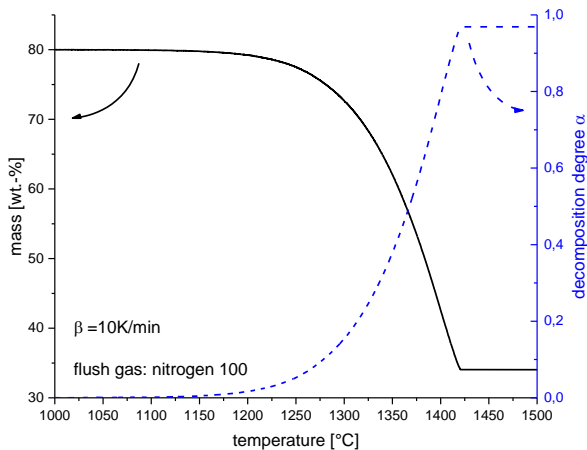


Bild 4 - Gegenüberstellung von Residualmasse und berechneter Zersetzungsgrad

Die Berechnung thermokinetischer Parameter erfolgt über die Auswertung von Arrhenius-Diagrammen. In [1] wird ein Überblick über verschiedene literaturbekannte Berechnungsverfahren gegeben. Die im Rahmen dieser Untersuchungen verwandten Verfahren (nach *Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)*, nach *Starink* und nach *Doyle*) zählen zu den isoconversionalen

Methoden. Diese benötigen zur Durchführung keine Annahme des Reaktions- bzw. Zersetzungsmechanismus'. Stattdessen wird das Materialverhalten bei unterschiedlichen Heizraten ausgewertet. Grundlegend für alle drei Methoden ist eine Gleichung des Typs von Formel 4.

$$\ln\left(\frac{\beta_i^A}{T_{\alpha,i}^B}\right) = \text{Const} - C \left( \frac{\Delta E_{\text{act},\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad (4)$$

$\beta$  = heating rate

$T$  = absolute temperature

$\Delta E_{\text{act}}$  = activation energy

$R$  = gas constant

$A, B, C$  = parameters

Die für die drei Methoden gültigen Parameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 - Parameter für isoconversionale Gleichungen

Parameter	A	B	C
KAS	1,0	2,0	1,0
Starink	1,0008	1,92	1,0
Doyle	1,0	0,0	1,052

Die gesamte Zersetzungsreaktion wird hinsichtlich des Zersetzungsgrades  $\alpha$  in 100 Schritte unterteilt ( $\alpha_1=0,01$ ;  $\alpha_{ii}=0,ii$ ;  $\alpha_{100}=1,00$ ). Die dazugehörigen Temperaturen werden in einer Tabelle notiert. Anschließend werden die den diskreten Zersetzungsschritten  $\alpha_{ii}$  zugeordneten Temperaturen für die Berechnungen in Gleichung 4 eingesetzt.

Es ergeben sich somit für jede Heizrate  $\beta_i$  circa 100 Punkte. Aufgrund des verfügbaren Temperaturbereichs der Messapparatur ist nicht bei allen Heizraten die vollständige Zersetzung messbar gewesen. In Bild 5 sind in schwarz circa 400 Punkte dargestellt. Für alle vier Heizraten  $\beta_i$  wurden die Zersetzungsverläufe von circa 100 Stufen des Zersetzungsfortschritts  $\alpha_{ii}$  ausgewertet. Die Punkte jedes  $\alpha_{ii}$  werden miteinander durch eine lineare Trendlinien approximiert. Hierbei ergab sich der in Bild 5 dargestellt Verlauf.

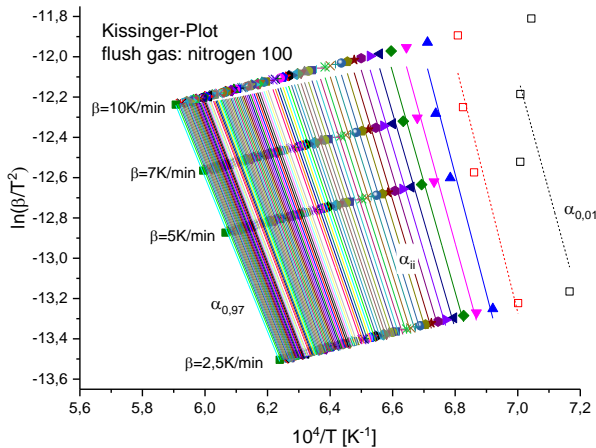


Bild 5 - Arrhenius-Plots aller Zersetzungsgrade  $\alpha_{ii}$  für 4 Heizraten in reinem Stickstoff

Für die Berechnung der Mittelwerte wurden lediglich jene Fits benutzt, welche ein Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0,95$  aufwiesen. Bei sehr geringen Zersetzungsfortschritten  $\alpha_{ii}$  wirken sich Artefakte der Wägeeinrichtung übermäßig aus, da mit endlichem Auflösungsvermögen immer schwerer zwischen Grundrauschen und Masseabnahme unterschieden werden kann. Da die Heizrate in die Berechnung thermokinetischer Parameter eingeht (vergleiche Gleichung 1), wurde diesem Wert besondere Aufmerksamkeit zugemessen. Die Heizrate, welche für die Berechnungen verwendet wurde, wurde aus den aufgezeichneten Temperaturen und Zeiten berechnet. Die realen Heizraten blieben ca. 5 Prozentpunkte unterhalb der nominalen Heizrate.

Aus den Steigungen in der Arrhenius-Darstellung der jeweils circa 100 Geraden wurde die Aktivierungsenergie berechnet. Hierbei ergab sich für jeden Zersetzungsfortschritt eine Aktivierungsenergie (Bild 6). Der Fehlerbalken steht hierbei stellvertretend für den Fehler, welcher der Approximation mit der Geraden innewohnt. Aufgrund der vorstehend erwähnten Messunsicherheit werden die beiden ersten Punkte des Zersetzungsgrades (durch offene Punkte in Abbildungen 5 und 6 dargestellt) für die Auswertung nicht benutzt.

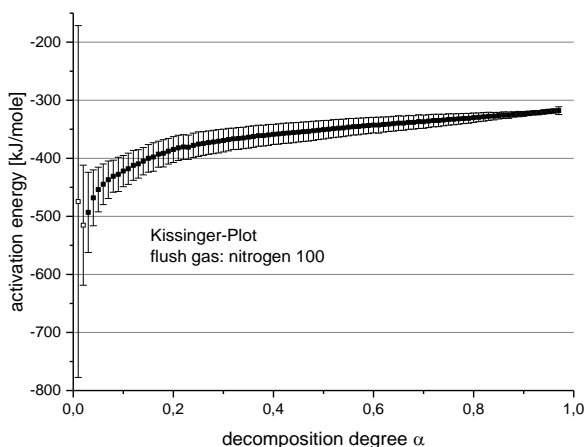


Bild 6 - Aktivierungsenergie aller Zersetzungsgrade  $\alpha_{ij}$  nach Kissinger-Formel

Die gemittelten Werte für die thermokinetischen Parameter sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 - Thermokinetische Parameter

	Messgas A (nitrogen 100)		Messgas B (artificial air 93-7)		Messgas C (artificial air 87-13)	
	mean	standard deviation	mean	standard deviation	mean	standard deviation
$E_{act}$ [kJ/mole]						
KAS	360,05	35,86	430,26	16,94	521,63	33,69
FWO-Doyle	372,60	33,46	439,75	16,33	527,68	29,87
Starink	361,64	35,86	431,93	16,96	523,61	33,52
Const [ ]						
KAS	14,50	3,60	18,46	0,86	25,16	2,46
FWO-Doyle	31,28	3,55	35,30	0,88	41,91	2,28
Starink	15,19	3,60	19,16	0,86	25,87	2,45

## Berechnung oberer Stabilitätstemperatur

Als obere Stabilitätstemperatur, genauer obere Grenztemperatur der Stabilität, ist die Temperatur definiert, bei welcher unter den gewählten Randbedingungen (vor allem Umgebungsdruck und Ofenatmosphäre) gerade noch keine Zersetzung stattfindet. Zu diesem Zweck erfolgt eine Extrapolation über die gemessenen Heizraten hinaus hin zu einer fiktiven Heizrate von 0 K/min. Der Nichtlinearität des Temperatur-Heizraten-Verlaufs wird Rechnung getragen, indem eine Exponentialfunktion, Formel 5, zur Extrapolation (I) verwendet wird.

$$f(x) = A + B \exp\left(-\frac{x}{C}\right) + D \exp\left(-\frac{x}{E}\right) \quad (5)$$

$x$  = dependent variable

$A, B, C, D, E$  = parameters

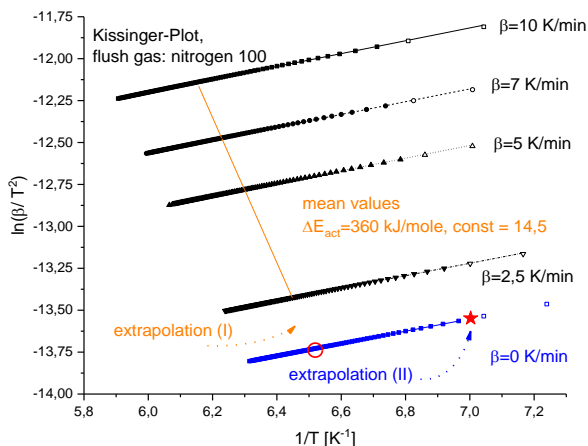


Bild 7 - Extrapolationen im Arrhenius-Plot

In Bild 7 ist beispielhaft als Extrapolation I in orange der Verlauf der mittleren Aktivierungsenergie dargestellt. Die Extrapolation wurde analog hierzu für alle verfügbaren Zersetzungsgrade  $\alpha_{ij}$  durchgeführt. (blaue Punkte).

Die Zersetzung beginnt beim Übergang  $\alpha_{0,00} \rightarrow \alpha_{0,01}$ . Dementsprechend erlaubt die Betrachtung des Verlaufs der reziproken Temperatur über den

Zersetzungsfortschritt einen Eindruck über die kritische Temperatur. Bild 8 zeigt die Auswertung beispielhaft.

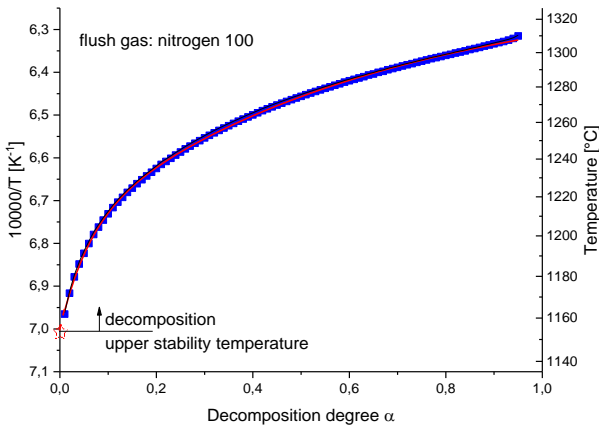


Bild 8 - Extrapolation der oberen Stabilitätstemperatur in Stickstoff

Hierfür wurde der Verlauf der circa 100 Punkte (blaue Quadrate) mit einer Exponentialfunktion approximiert und auf einen Abszissenwert von 0 extrapoliert. Bei der Berechnung wurden die Werte großer Unsicherheit (offene Symbole) außenvorgelassen. Diese Extrapolation entspricht in Bild 6 der Extrapolation II zur roten sternförmigen Markierung. Die so berechneten Werte ergeben die in Tabelle 5 aufgezeigten oberen Stabilitätstemperaturen. Mittels der eingangs vorgestellten drei Kalkulationsmethoden wurden die oberen Stabilitätstemperaturen unabhängig voneinander ermittelt.



Tabelle 5 - Obere Stabilitätstemperatur von  $\text{CaSO}_4$ 

Obere Stabilitätstemperatur [°C]	Messgas A Stickstoff 100	Messgas B Syn. Luft 93-7	Messgas C Syn. Luft 87-13
KAS	1110,67	1161,78	1172,73
Starink	1110,67	1161,62	1172,35
Doyle	1110,68	1161,82	1172,54
Mittelwert	1110,67	1161,74	1172,54
Standardabweichung	0,01	0,11	0,19

In Bild 9 sind ist der Verlauf der oberen Stabilitätstemperatur in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Ofengas dargestellt. In gestrichelter Linienform ist eine Extrapolation mittels Formel 5 dargestellt. Der Verlauf konvergiert für ansteigende Sauerstoffgehalte gegen 1177 °C, vgl. Bild 9.

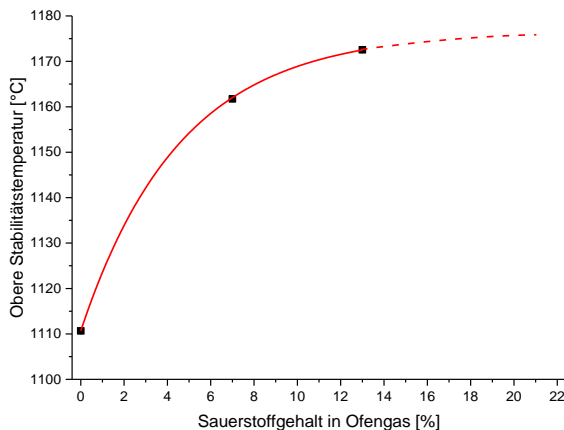


Bild 9 – Verlauf der oberen Stabilitätstemperatur in Abhängigkeit von  
Sauerstoffgehalt

Die Berechnungsmethodik zeigt sich gegenüber der Wahl des zur Berechnung der kinetischen Parameter gewählten Modells sehr robust. Die ermittelte obere Stabilitätstemperatur weist für die sauerstofffreie Ofenatmosphäre einen deutlich geringeren Temperaturwert aus. Die

Erklärung für dieses Verhalten lässt sich im Massenwirkungsgesetz finden. Bei der thermischen Zersetzung von Calciumsulfat-Anhydrit werden je Formeleinheit Edukt zwei Formeleinheiten Zersetzungsgas freigesetzt, siehe Gleichung 1b. Der  $\text{SO}_2$ -Anteil in der Ofenatmosphäre wurde während der gesamten Messung überprüft. Im Vorfeld der Sulfatzersetzung belief sich der  $\text{SO}_2$ -Ionenstrom in einer Größenordnung von  $10^{-38}$  A, was einem Anteil von 0 Masse-% entspricht, unabhängig des in der Ofenatmosphäre herrschenden Sauerstoffanteils. Das zweite Gas, welches bei der Zersetzung gebildet wird ist Sauerstoff. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck verschiebt sich das Gleichgewicht in Gleichung 1b hin zur Seite des Calciumsulfat-Anhydrits, wodurch dieses stabilisiert wird. Dieser Effekt wirkt sich besonders bei geringen Absolutgehalten von Sauerstoff aus. Eine Auswertung der drei Hauptbestandteile im Ofengas auf Basis der Massenspektroskopie-Messungen ist in Tabelle 6 aufgeführt:

Tabelle 6 - Zusammensetzung Ofenatmosphäre

Gasanteil [%]	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_2$
Messgas A „Stickstoff 100“	100	0	0
Messgas B „syn. Luft 93-7“	93	7	0
Messgas C „syn. Luft 87-13“	87	13	0

## Literatur & Quellenverzeichnis

- [1] Vyazovkin, Sergey, Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, Springer International Publishing, 2015, Seiten 27-32
- [2] Netzsch, Bedienungsanleitung zum Gerät Simultane TG-DTA/DSC Apparatur STA 409 PC Luxx®, März 2006, Seite 20

## Abbildungsverzeichnis

- Bild 1 Schematischer Aufbau STA
- Bild 2 Thermogravimetrische Messung von  $\text{CaSO}_4$  unter Stickstoff
- Bild 3 Massenspektrogramm der Erhitzung von Gips
- Bild 4 Gegenüberstellung von Residual Masse und Zersetzungsgrad

Bild 5	Arrhenius-Plots aller Zersetzungsgrade $\alpha_{ii}$
Bild 6	Aktivierungsenergie aller Zersetzungsgrade $\alpha_{ii}$
Bild 7	Extrapolationen im Arrhenius-Plot
Bild 8	Extrapolation der oberen Stabilitätstemperatur
Bild 9	Verlauf der oberen Stabilitätstemperatur in Abhängigkeit von Sauerstoffgehalt

### **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1	Messparameter STA-Messung
Tabelle 2	Zuordnung Massenzahl – Gasspezies
Tabelle 3	Parameter für isoconversionale Gleichungen
Tabelle 4	Mittlere Aktivierungsenergie gemäß Berechnungsformeln
Tabelle 5	Obere Stabilitätstemperatur $\text{CaSO}_4$
Tabelle 6	Zusammensetzung Ofenatmosphäre